

**ANIONIESE FISCHER-TIPE
KARBEENKOMPLEKSE AS LIGANDE**

ALETTA DU TOIT

Tesis ingelewer ter voldoening aan die vereistes vir die graad van

MAGISTER



NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN STELLENBOSCH

***Studieleier: Prof. H. G. Raubenheimer
Mede-studieleier: Dr. S. Cronje***

Desember 2003

Verklaring

Ek, die ondergetekende, verklaar hiermee dat die werk in hierdie tesis vervat, my eie oorspronklike werk is en dat ek dit nie vantevore in die geheel of gedeeltelik by enige universiteit ter verkryging van 'n graad voorgelê het nie.

Opsomming

Hierdie studie behels die bereiding en karakterisering van nuwe anioniese en neutrale Fischer-tipe karbeenkomplekse vanuit 4-metieltiasool en chroomheksakarboniel. Verder word die bereiding en karakterisering van polikernige komplekse van Fe(III), Ni(II) en Co(II) met hierdie anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse as ligande, gerapporteer.

Die reaksie van RLi ($R = \{\overline{C=NC(Me)=CHS}\}$) met $Cr(CO)_6$ vorm 'n anioniese kompleks, $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$. Omskakeling van die litiumverbinding na die ammoniumsout, $[(CO)_5Cr=C(R)O][NEt_4]$, lewer 'n stabielere verbinding. Alkilering van die anioniese karbeenkomplekse met $[(CH_3)_3O][BF_4]$ gee die metoksi(tiasoliel)-karbeenkompleks, $(CO)_5Cr=C(R)OCH_3$. Hierdie verbinding reageer met NH_3 en CH_3NH_2 en vorm die ooreenkomstige aminokarbeenkomplekse $(CO)_5Cr=C(R)NH_2$ en $(CO)_5Cr=C(R)NHCH_3$. Die eerste kristalstruktuur van 'n Fischer-tipe karbeenkompleks wat berei is vanuit 'n tiasoolverbinding, is bepaal. Die molekulêre struktuur van $(CO)_5Cr=C(R)NHCH_3$ dui aan dat die die Z-isomeer selektief uitgekristalliseer het. Dit het 'n Cr-C_{karbeen}-afstand van 2.100(2) Å en 'n C_{karbeen}-N-afstand van 1.310(3) Å wat vergelykbaar is met ander bekende aminokarbeenkomplekse.

Die anioniese karbeenkompleks, $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$, reageer met $FeCl_3(THF)$ en vorm die polikernige kompleks $[(CO)_5Cr=C(R)O]_3Fe$. Tydens die reaksie van $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$ met $NiCl_2(PPh_3)_2$ vorm $[(CO)_5Cr=C(R)O]_2Ni[OPPh_3]_2$. $[(CO)_5Cr=C(R)O]_2Ni[\overline{N=CHSCH=C(Me)}]_2$ word verkry indien 'n oormaat 4-metieltiasool teenwoordig is. $CoCl_2$ reageer met $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$ in THF om $[(CO)_5Cr=C(R)O]_2Co\overline{N=CHSCH=C(Me)}.THF$ te gee.

Die molekulêre strukture van hierdie komplekse bevestig dat die anioniese karbeenkomplekse as bidentate ligande optree om oktaëdriese chelaatkomplekse te vorm. Die bindingslengtes in die karbeenkompleksligande van die Ni- en Co-komplekse is soortgelyk. 'n Asielresonansvorm is belangrik om binding in hierdie komplekse te

beskryf. Die $C_{\text{karbeen}}\text{-O}$ -afstande is ongeveer 1.26 Å en die $\text{Cr-}C_{\text{karbeen}}$ -afstande is naastebly 2.08 Å in hierdie komplekse. Die bindingslengtes in die Fe-kompleks verskil van hierdie waardes. Die $C_{\text{karbeen}}\text{-O}$ -afstande is langer {1.284(6) Å- 1.292(6) Å} en die $\text{Cr-}C_{\text{karbeen}}$ -afstande beteken isvol korter {2.016(5) Å- 2.044(5) Å}.

Die ver-infrarooispektra van monokernige karbeenkomplekse, $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}][\text{NEt}_4]$ en $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{OCH}_3$, is met dié van polikernige komplekse met karbeenkompleks-ligande vergelyk. Die spektra van die komplekse, $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_3\text{M}$ {M = Fe(III), Cr(III) en Co(III)}, toon prakties dieselfde bandpatroon. Geen bande is metaalsensitief nie. Nuwe karakteristieke bande verskyn by *ca.* 563- 550 cm^{-1} in die spektra van hierdie polikernige komplekse. Hierdie vibrasies ontstaan na kompleksvorming en kan bydraes van metaal-stikstof en metaal-suurstofvibrasies, sowel as vibrasies van die gevormde chelaatringe, bevat. Ander bande in die spektra van die polikernige komplekse kan gekorreleer word met bande in die spektra van die monokernige kompleks. Die bandpatroon in die spektra van bischelaatkomplekse van die tipe $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_2\text{Ni}[\text{L}]_2$ en $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_2\text{Co}[\text{LL}']$, stem ooreen en verskil van dié van die trischelaatkomplekse. Nuwe, metaalsensitiewe bande kom wel in hierdie spektra voor by 284 cm^{-1} (nikkelkompleks) en 276 cm^{-1} en 256 cm^{-1} (kobaltkompleks) en kan met metaal-ligandvibrasies van die aksiale ligande verband hou. In alle gevalle kon die metaal-karbonielrek- sowel as buigvibrasies toegeken word.

Summary

This study comprises the preparation and characterisation of new anionic and neutral Fischer-type carbene complexes from 4-methylthiazole and chromiumhexacarbonyl. The preparation and characterisation of polynuclear complexes of Fe(III), Ni(II) and Co(II) with these anionic Fischer-type carbene complexes as ligands are also reported.

The reaction of RLi ($R = \{\overline{C=NC(Me)=CHS}\}$) with $Cr(CO)_6$ affords the anionic complex $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$. Conversion of the lithium compound to the ammonium salt $[(CO)_5Cr=C(R)O][NEt_4]$ yields a more stable compound. Methylation of the anionic carbene complexes with $[(CH_3)_3O][BF_4]$ furnishes the methoxycarbene complex $(CO)_5Cr=C(R)OCH_3$. This compound reacts with NH_3 and CH_3NH_2 and forms the respective aminocarbene complexes $(CO)_5Cr=C(R)NH_2$ and $(CO)_5Cr=C(R)NHCH_3$. The first crystal structure of a Fischer-type carbene complex prepared from a thiazole compound has been determined. The molecular structure of $(CO)_5Cr=C(R)NHCH_3$ shows that the Z-isomer crystallises selectively with the Cr-C_{carbene} bond length 2.100(2) Å and C_{carbene}-N bond distance 1.310(3) Å, similar to that of previously reported aminocarbene complexes.

The anionic carbene complex $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$ reacts with $FeCl_3(THF)$ and forms the polynuclear complex $[(CO)_5Cr=C(R)O]_3Fe$. $[(CO)_5Cr=C(R)O]_2Ni[OPPh_3]_2$ forms during the reaction of $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$ with $NiCl_2(PPh_3)_2$. This reaction yields $[(CO)_5Cr=C(R)O]_2Ni[\overline{N=CHSCH=C(Me)}]_2$ when an excess of 4-methylthiazole is present. A suspension of $CoCl_2$ in THF reacts with $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$ to produce $[(CO)_5Cr=C(R)O]_2Co\overline{N=CHSCH=C(Me)}.THF$.

The molecular structures of all these complexes determined by X-ray diffraction confirm that the carbene complexes act as bidentate ligands to form octahedral chelates. The bond lengths in the carbene complex ligands of the Ni(II) and Co(II) complexes are similar. An acyl resonance form is important in the description of bonding in these

complexes. The $C_{\text{carbene}}\text{-O}$ distances are approximately 1.26 Å and the $\text{Cr-C}_{\text{carbene}}$ distances are about 2.08 Å. The bond lengths in the Fe(III) complex differ significantly from these values. The $C_{\text{carbene}}\text{-O}$ separations are longer {1.284(6) Å- 1.292(6) Å} and the $\text{Cr-C}_{\text{carbene}}$ distances significantly shorter {2.016(5) Å- 2.044(5) Å}.

The far-infrared spectra of the mononuclear carbene complexes, $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}][\text{NEt}_4]$ and $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{OCH}_3$, have been compared to the spectra of the polynuclear complexes that contain carbene complex ligands. The spectra of the complexes, $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_3\text{M}$ {M = Fe(III), Cr(III) and Co(III)}, show similar band patterns. No metal sensitive bands are present. New characteristic bands appear at *ca.* 563- 550 cm^{-1} in the spectra of the polynuclear complexes. These vibrations arise during complex formation and may contain contributions from metal-oxygen and metal-nitrogen vibrations and also vibrations of the chelate ring. Other bands in the spectra of the polynuclear complexes are related to bands in the spectra of the mononuclear complexes. The band pattern in the spectra of bischelate complexes of the type $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_2\text{Ni}[\text{L}]_2$ and $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_2\text{Co}[\text{LL}']$, is similar and differs from that of the trischelates. New, metal sensitive bands are present in these spectra at 284 cm^{-1} (Ni complex) and 276 cm^{-1} and 256 cm^{-1} (Co complex) and may be due to metal-ligand vibrations of the axial ligands. The metal-carbonyl stretching and bending vibrations of all complexes have been assigned.

Bedankings

Graag wil ek die volgende persone bedank:

Prof. H. G. Raubenheimer vir sy leiding.

Dr. S. Cronje vir haar hulp en raad.

Dr. C. Esterhuysen en Dr. M. W. Esterhuysen vir die oplos van die kristalstrukture.

Dr. P. F. M. Verhoeven vir bystand met die opname van die ver-infrarooispektra.

Elsa Malherbe, Jaco Minnaar en Dr. M. J. van der Merwe vir KMR- en MS-spektra.

Jessica Chamier vir die meet van die smeltpunte.

Almal wat saam met my in die laboratorium gewerk het vir hulle hulp en ondersteuning.

Afkortings

Å	Ångstrom (10^{-10} m)
Acac	asetielasetoon
Bu	butiel
Cp	siklopentadiëniel
EI	elektronimpak-ionisasie
ESI	elektrosproei-ionisasie
I	intensiteit t.o.v. sterkste piek
L	ligand
M^+	molekulêre ioon
Me	metiel
Mer	meridionale
MS	massaspektrometrie
Ph	feniel
PPh ₃	trifenielfosfien
R	alkiel- of ariel-
THF	tetrahidrofuraan
χ	elektronegatiwiteit
IR	infrarooi
m	medium
sk	skouer
st	sterk
sw	swak
KMR	kernmagnetiese resonansie
dpm	dele per miljoen
δ	chemiese verskuiwing

INHOUDSOPGAWE

HOOFSTUK 1: Algemene inleiding en doelstellings

1.1 Algemene agtergrond	1
1.2 Organometaalkomplekse as ligande	1
1.2.1 Ferroseenderivate as ligande	1
1.2.2 Asielkomplekse as ligande	3
1.2.3 Neutrale organometaalkomplekse as ligande	3
1.3 Fischer-tipe karbeenkomplekse	4
1.4 Doelwitte van hierdie ondersoek	6

HOOFSTUK 2: Bereiding van anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse, neutrale karbeenkomplekse en komplekse berei vanaf anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse

2.1 Inleiding	8
2.1.1 Algemene agtergrond	8
2.1.2 Doelwitte gestel vir die ondersoek	13
2.2 Resultate en bespreking	15
2.2.1 Bereiding van komplekse 1-5	15
2.2.2 Spektroskopiese karakterisering van komplekse 1-5	17
2.2.3 Bereiding van komplekse 6-9	23
2.2.4 Spektroskopiese karakterisering van komplekse 6, 7 en 9	26
2.3 Samevatting en moontlikhede vir verdere ondersoeke	28
2.4 Eksperimenteel	30
2.4.1 Algemeen	30
2.4.2 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]\text{Li}$ (1)	31
2.4.3 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}][\text{NEt}_4]$ (2)	31
2.4.4 Bereiding van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{OMe}$ (3)	32
2.4.5 Bereiding van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{NH}_2$ (4)	32

2.4.6 Bereiding van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{NH}(\text{Me})$ (5)	32
2.4.7 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_3\text{Fe}(\text{III})$ (6)	33
2.4.8 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_2\text{Ni}(\text{II})[\overline{\text{N}}=\text{CHSCH}=\overline{\text{C}}(\text{Me})]_2$ (7)	33
2.4.9 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_2\text{Co}(\text{II})\overline{\text{N}}=\text{CHSCH}=\overline{\text{C}}(\text{Me}).\text{THF}$ (9)	34

HOOFSTUK 3: Molekulêre strukturbepaling

3.1 Inleiding en doelstellings	35
3.2 Molekulêre strukture van neutrale Fischer-tipe karbeenkomplesse	35
3.2.1 Molekulêre struktuur van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{NH}(\text{Me})$ (5)	36
3.3 Molekulêre strukture van metaaloksikarbeenkomplesse	40
3.3.1 Struktuur van 'n metaaloksikarbeenkomples waarin 'n anioniese Fischer-tipe karbeenkomples as 'n monodentate ligand optree	40
3.3.2 Struktuur van 'n metaaloksikarbeenkomples waarin 'n anioniese Fischer-tipe karbeenkomples as 'n bidentate ligand optree	41
3.3.3 Molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_3\text{Fe}(\text{III})$ (6)	42
3.3.4 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_2\text{Ni}(\text{II})[\overline{\text{N}}=\text{CHSCH}=\overline{\text{C}}(\text{Me})]_2$ (7)	46
3.3.5 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_2\text{Ni}(\text{II})[\text{OPPh}_3]_2$ (8)	50
3.3.6 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_2\text{Co}(\text{II})\overline{\text{N}}=\text{CHSCH}=\overline{\text{C}}(\text{Me}).\text{THF}$ (9)	53
3.4 Samevatting van strukture van polikernige komplekse met anioniese Fischer-tipe karbeenkomplesligande	56
3.5 Eksperimenteel	57

HOOFSTUK 4: Ver-infrarooispektra van chelaatkomplekse

4.1 Inleiding en doelstellings	63
4.2 Resultate en bespreking	64
4.3 Samevatting	80
4.4 Eksperimenteel	81

HOOFSTUK 1

Algemene inleiding en doelstellings

1.1 Algemeen

Verskeie polikernige komplekse waarin organometaalspesies as ligande voorkom, is bekend.¹ Ferroseenderivate word wyd as ligande gebruik om sulke komplekse te vorm. Sommige van dié tipe ligande het kommersieële toepassing gevind.² Twee homogene katalitiese prosesse word byvoorbeeld in die spesialiteitschemikalieë mark bedryf wat komplekse van ferroseenderivaat-ligande (handelsmerk *Solvias Josiphos*) as enantioselektiewe katalisatore aanwend. Ander tipes organometaalkomplekse-bevattende polikernige komplekse is ook bekend, soos dié waarin 'n anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks as 'n ligand teenoor 'n tweede metaalsentrum optree.³ Hierdie studie het die bereiding van sulke karbeenkomplekse behels waarin 'n tweede donoratoom teenwoordig is wat gekonjugeerd is met die metaalkarbeenbinding. Die binding aan 'n tweede metaal kan sodoende moontlik deur die eerste metaal en die ligande daaraan beïnvloed word.

1.2 Organometaalkomplekse as ligande

1.2.1 Ferroseenderivate as ligande

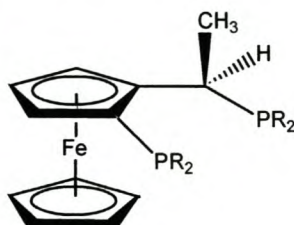
Ferroseenderivate word wyd as 'n raamwerk vir 'n verskeidenheid ligande wat in katalitiese transformasies gebruik word, aangewend. 'n Belangrike groep ligande van hierdie tipe staan bekend as 'Solvias Josiphos' ligande en is chirale difosfienafgeleides van ferroseen.² 'n Voorbeeld van so 'n P[^]P-donor-ligand word in Skema 1.1 getoon.

¹ A. D. Garnovskii, B. I. Kharisov, L. M. Blanco, A. P. Sadimenko, A. I. Uraev, I. S. Vasilchenko en D. A. Garnovski, *J. Coord. Chem.*, 2002, **55**, 1119

² H. U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer en A. Togni, *Topics in Catalysis*, 2002, **19**, 3

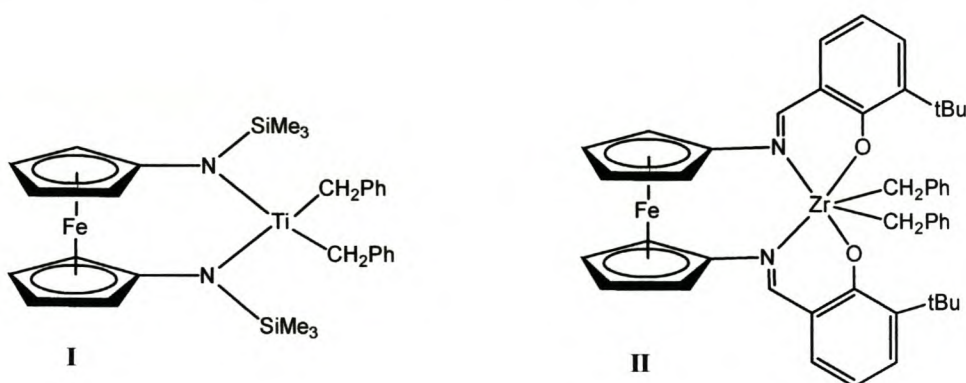
³ J. Barluenga en F. J. Fananas, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 4597

Die ligand word in 'n iridiumkompleks vir die enantioselektiewe hidrogenering van N-arielimiene gebruik.⁴



Skema 1.1

Die sukses van ferroseenderivaat-ligandstelsels word onder andere aan die steriese hindering van die ferroseengroep en die relatiewe starheid van die metalloseen toegeskryf wat 'n beperking plaas op die manier waarop die chelaatvektore gerig kan word.⁵ Die bonkigheid en rigiditeit maak dit 'n aantreklike kandidaat vir nuwe tipes katalisatore in alkeenpolimerisasie. Sirkonium- en titaankomplekse met N- en O-donor ligande (Skema 1.2) is berei en sommige hiervan is reeds vir die polimerisasie van etileen aangewend.⁶



Skema 1.2

⁴ H. U. Blaser, H. P. Buser, R. Häusel, H. P. Jalett en F. Spidler, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **621**, 34

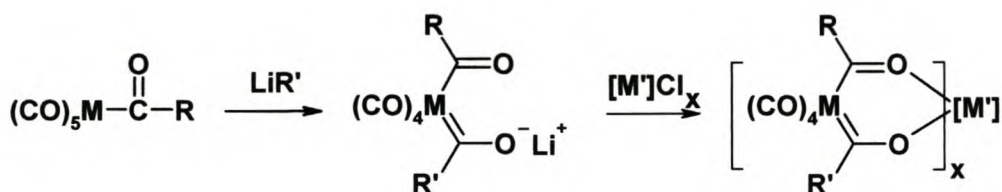
⁵ A. Shafir en J. Arnold, *Organometallics*, 2003, **22**, 567

⁶ A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener en J. Arnold, *Organometallics*, 2001, **20**, 1365, A. Shafir, D. Fiedler en J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, **4**, 555

Die elektronryk ferroseengroep kan stabiliteit aan die elektronarm sirkoniumsentrum verskaf. Die kristalstruktuur van die titaankompleks, **I**, toon 'n besonder kort Fe...Ti afstand. Die komplekse is aktiewe katalisatore vir die oligomerisasie van 1-hekseen en die polimerisasie van etileen na behandeling met sterk Lewissure. Stabiele kationiese spesies vorm met byvoeging van B(C₆F₅)₃.

1.2.2 Asielkomplekse as ligande

'n Asielkompleks van die vorm RC(O)M(CO)₅ met M = Mn of Re lewer die anioniese litiumkompleks, [(RCO)(R'CO)M(CO)₄]⁻Li⁺, na die nukleofiliese addisie van 'n organolitiumreagens aan 'n karbonielkoolstof (Skema 1.3). Komplekse is bekend waarin hierdie anione as bidentate ligande teenoor 'n tweede metaalsentrum optree om neutrale chelaatkomplekse soortgelyk aan asetielasetonaatkomplekse, te vorm.⁷



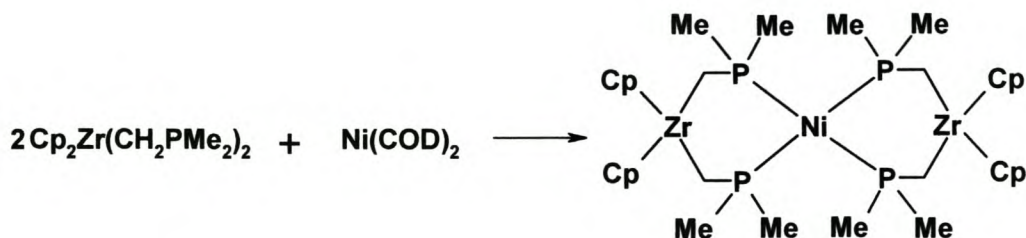
Skema 1.3

1.2.3 Neutrale organometaalkomplekse as ligande

Verskeie polikernige komplekse bestaande uit neutrale organometaalkomplekse met P- of S-donoratome is voorheen berei.⁸ Skema 1.4 toon die bereiding van so 'n kompleks waarin die alleenpare op die fosforatome vir binding met die tweede metaal gebruik word. In hierdie komplekse bestaan egter nie konjugasie tussen die donoratome en die metaalfragment (ZrCp₂) nie.

⁷ C. M. Lukehart, G. P. Torrence en J. V. Zeile, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2393

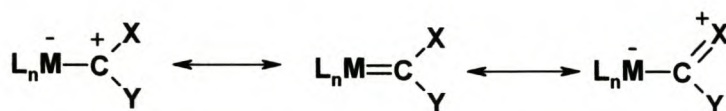
⁸ H. H. Karson, G. Muller en C. Kruger, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **273**, 195, D. W. Stephan en T. T. Nadasdi, *Coord. Chem Rev.*, 1996, **147**, 147



Skema 1.4

1.3 Fischer-tipe karbeenkomplekse

Fischer-tipe karbeenkomplekse is van die vorm $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ waar X en/of Y heteroatoom donorgroepe is. Die ligande L_n is meestal goeie π -akseptore soos bv. CO of PR_3 en die metale is in lae oksidasietoestande. Verskeie resonansvorme kan vir karbeenkomplekse geskryf word (Skema 1.5).⁹ 'n Kenmerk van Fischer-tipe karbeenkomplekse is die elektrofiliese aard van die karbeenkoolstof, soos wat in die eerste kanoniese vorm gesien kan word.



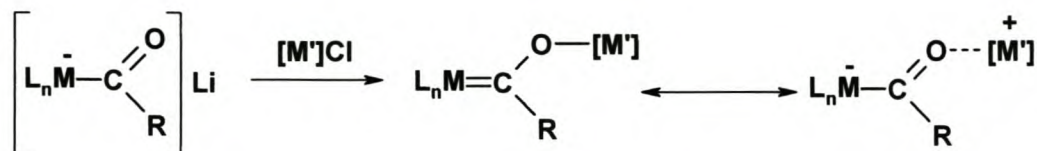
Skema 1.5

Anioniese karbeenkomplekse word vanuit 'n nukleofiliese organolitiumpreparaat wat met 'n metaalkarbonielverbinding reageer, berei.¹⁰ Neutrale Fischer-tipe karbeenkomplekse vorm wanneer hierdie anioniese komplekse gealkileer word. Die anioniese

⁹ K. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kriessl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1983, p. 79

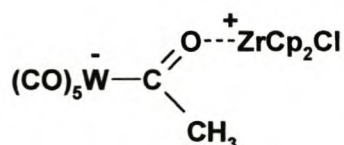
¹⁰ F. J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.*, 1980, 27, 1

karbeenkomplekse kan met 'n tweede metaalsentrum reageer om 'n metaaloksi-karbeenkompleks te vorm (Skema 1.6).¹¹



Skema 1.6

'n Metaaloksikarbeenkompleks is voorheen in ons laboratorium vir die oligomerisasie/polimerisasie van 1-alkene aangewend.¹² $[(CO)_5W(CH_3)(CO)ZrCp_2Cl]$ is 'n meer effektiewe katalisator as Cp_2ZrCl_2 en $Cp_2Zr(OMe)Cl$ vir die oligomerisasie van 1-penteen na behandeling met MAO onder vergelykbare toestande. Die katalitiese aktiwiteit word aan ionpaarvorming toegeskryf aangesien die molekulêre struktuur van die kompleks (wat X-straalkristallografies bepaal is) toon dat die asielresonansvorm belangrik is in die kompleks (Skema 1.7).



Skema 1.7

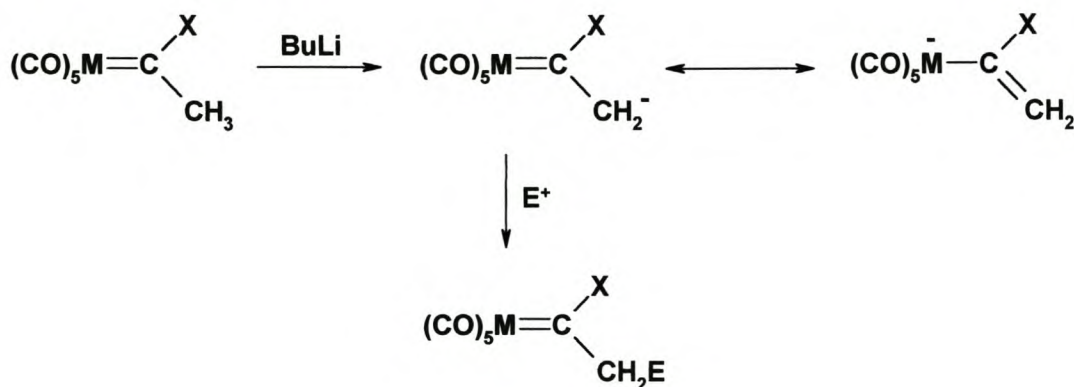
Nuwe Fischer-tipe karbeenkomplekse kan ook berei word deur reeds bestaande karbeenkomplekse te modifiseer.¹³ Alkoksikarbeenkomplekse kan byvoorbeeld na amino- en tiokarbeenkomplekse omgeskakel word. Hoofstuk 2 beskryf die bereiding van alkoksi- en aminokarbeenkomplekse meer breedvoerig. Nog nuwe karbeenkomplekse

¹¹ J. Barluenga en F. J. Fananas, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 4597

¹² R. Brull, D. Kgosane, A. Neveling, H. Pasch, H. G. Raubenheimer, R. Sanderson en U. M. Wahner, *Macromolecular Symposia*, 2001, **165**, 11

¹³ D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. J. Doyle en M. F. Lappert, *Chem. Soc. Rev.*, 1973, **2**, 99

kan berei word deur die waterstof *alfa* aan die karbeenkoolstof van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{X})(\text{CH}_3)$ te verwyder¹⁴ en dit te vervang met 'n nuwe groep (Skema 1.8). Nuwe karbeenkomplekse met heteroatoom donorgroepe kan byvoorbeeld so berei word wat as ligande aangewend kan word.¹⁵



Skema 1.8

1.4 Doelwitte van hierdie ondersoek

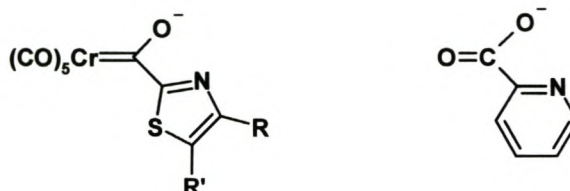
Anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{O}^-]$ het die potensiaal om as bidentate ligande teenoor 'n tweede metaal op te tree indien R 'n groep is wat 'n donoraatom bevat. So 'n kompleks met karbeenkomplekse as ligande kan as 'n 'kompleks van komplekse' beskryf word.

'n Anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks bestaande uit 'n tiasolielgroep en 'n groep 6 metaal is 'n potensiële bidentate ligand weens die koördinasiemoontlikheid van sowel die suurstofatoom as die imien-stikstofatoom in die tiasoolring. Hierdie potensiële bidentate N^O-donor is vergelykbaar met pikoliensuur (Skema 1.9). Gedeprotoneerde pikoliensuur vorm oktaëdriese chelaatkomplekse met verskeie oorgangsmetale. In hierdie komplekse vind koördinasie plaas deur die stikstofatoom in die piridienring. Indien die anioniese

¹⁴ C. P. Casey en R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 1230

¹⁵ G. R. Julius, ongepubliseerde resultate

karbeenkomples gealkileer en dan na 'n aminokarbeenkomples omgeskakel word, behoort dit na deprotonering 'n potensiele N⁻N-donorligand te vorm.



Skema 1.9

Die gebruik van karbeenkomplesse as bidentate ligande bring nuwe moontlikhede vir ligandontwikkeling. Deur eerstens die donoratome in die karbeenkomples te varieër kan die ligand vir verskillende metaalsentra aangepas word. In die toekoms kan verdere ligandontwikkeling gedoen word deur neutrale karbeenkomplesse met S- of P-donors te berei. Hierdie komplesse behoort geskikte ligande vir sagter metaalsentra te wees.

Die beplanning vir die huidige studie het ingesluit:

1. Die bereiding van anioniese karbeenkomplesse met twee potensiele donoratome.
2. Die aanwending van hierdie organometaalkomplesse as ligande in klassieke komplesse.
3. Die karakterisering van die komplesse.

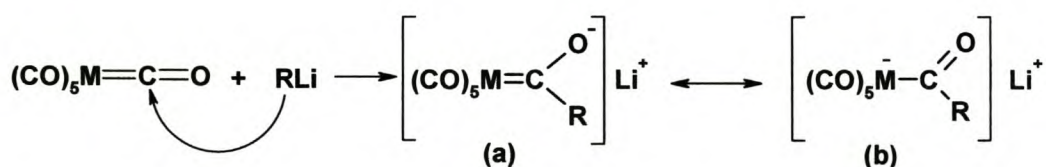
HOOFSTUK 2

Bereiding van anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse, neutrale karbeenkomplekse en neutrale komplekse berei vanaf anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse.

2.1 Inleiding

2.1.1 Algemene agtergrond

Fischer-tipe karbeenkomplekse kan volgens 'n standaardmetode berei word vanuit 'n organolitiumpverbinding wat optree as 'n nukleofiliese reagens en aanval op die elektrofiliese koolstof van 'n metaalkarbonielverbinding (Skema 2.1).¹ Die karbonielligande is π -akseptore en die gevormde anioniese kompleks (a) se negatiewe lading kan minstens gedeeltelik hierheen gedelokaliseer word. Derhalwe is bydraende struktuur (b) ook van belang en sulke komplekse word soms ook asielkomplekse genoem.

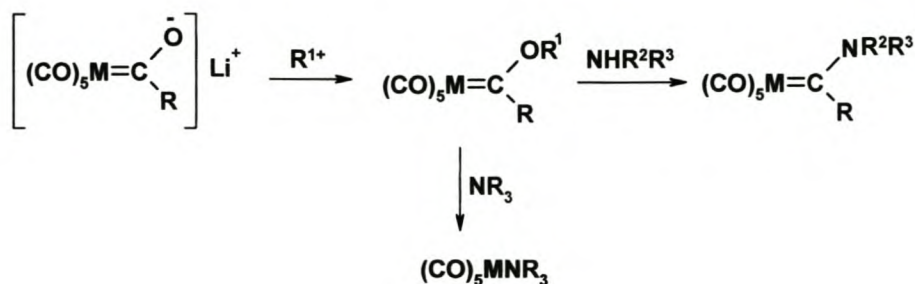


Skema 2.1

Die anioniese komplekse word gealkileer met 'n alkiel-oksoniumsout of alkiel-metieltriflaat om neutrale karbeenkomplekse te lewer. Die gevormde alkiel(alkoksi)karbeenkompleks tree op soos 'n organiese ester en kan aminolise ondergaan met primêre sowel as sekondêre amiene.² Tersiêre amiene verplaas die karbeenligand (Skema 2.2).

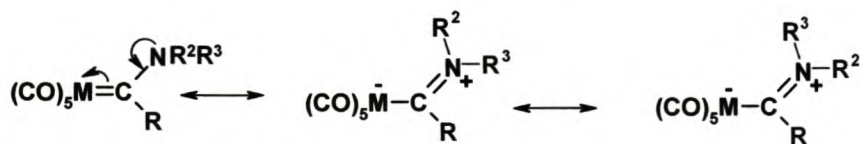
¹ F. J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.*, 1980, 27, 1

² D. J. Cardin, B. Cetinkaya en M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, 1972, 72, 545



Skema 2.2

In 'n aminokarbeenkompleks is die heteroatoom 'n beter π -donor as in alkiel(alkoksi)karbeenkomplekse. Gevolglik kan die negatiewe lading beter na die metaal gedelokaliseer word sodat daar 'n moontlikheid bestaan om isomere te kan isoleer weens die groter mate van dubbelbindingkarakter in die C-N-binding (Skema 2.3).



Skema 2.3

In hierdie studie is Fischer-tipe karbeenkomplekse uitgaande van chroomheksakarboniel en met R 'n tiasolielgroep berei. Die bereiding behels eerstens die deprotonering van 'n tiasoolverbinding en die daaropvolgende reaksie van die gevormde nukleofiliese litiumtiasoliel met chroomheksakarboniel. Voorheen is enkele soortgelyke neutrale komplekse deur Linford,³ Marais⁴ en Heydenrych⁵ berei.

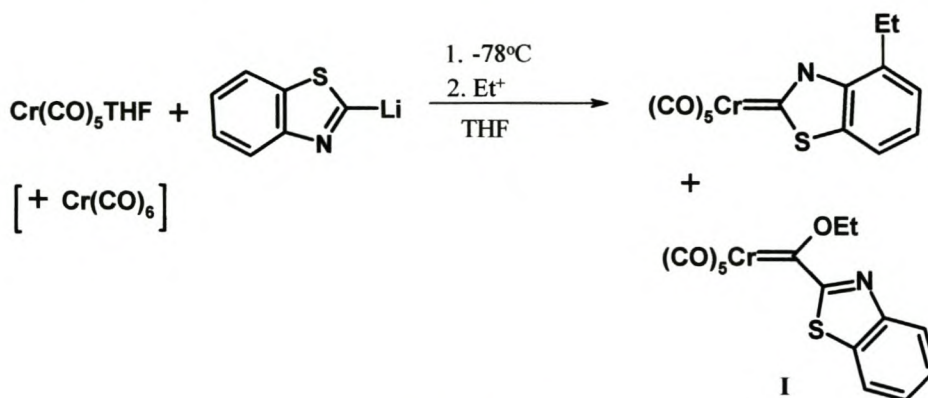
Linford het eerste hierdie tipe karbeenkompleks vanaf bensotiasool as uitgangstof geïsoleer. Kompleks I (Skema 2.4) was 'n neweproduk in 'n reaksie waarin 'n

³ H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, A. Lombard, L. Linford en J. C. Viljoen, *Organometallics*, 1985, **4**, 275

⁴ E. K. Marais, MSc-tesis, Randse Afrikaanse Universiteit, 1999, pp. 28-71

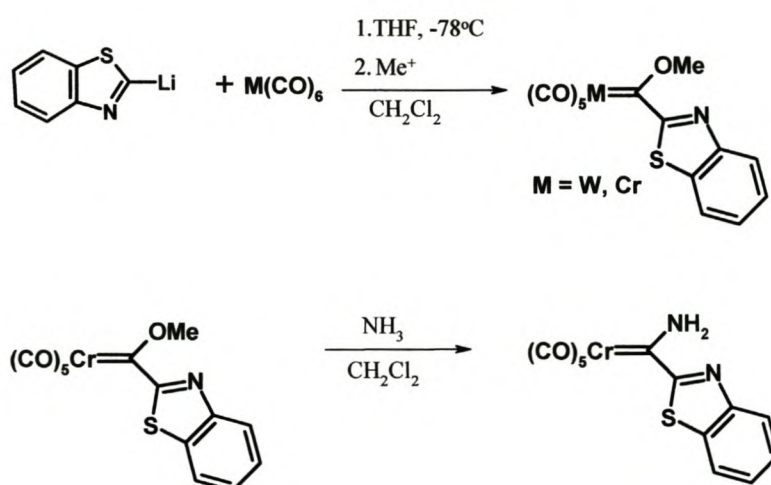
⁵ G. Heydenrych, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2001, pp. 36-41

heterosikliese karbeenkompleks vanuit gelitieërde bensotiasool en $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ berei is. Die vorming van die Fischer-tipe karbeenkompleks is toegeskryf aan die teenwoordigheid van ongereageerde $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in die reaksiemengsel.



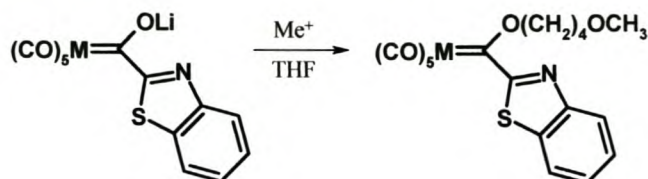
Skema 2.4

Marais het die sintese uitgebrei deur dié tipe karbeenkomplekse deur transmetallering vanuit bensotiasool en $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}$ en W) te berei. Heydenrych het 'n aminolise met ammoniak op die bensotiasoliel(metoksi)karbeenkompleks van Cr uitgevoer. Geen kristalstrukture is van hierdie tipe verbindings bepaal nie. Skema 2.5 som die resultate van die bogenoemde ondersoeke op. Die produktipe van Heydenrych sou moontlik deur deprotonering in 'n anioniese bidentate ligand omskep kon word.



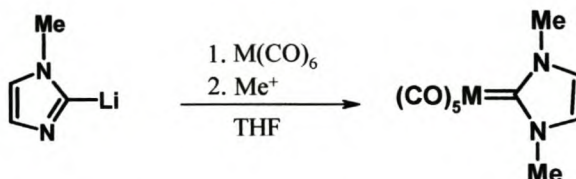
Skema 2.5

In bogenoemde ondersoek is gevind dat die alkilerings van die anioniese asielkompleks in THF addisioneel 'n (butoksie)metoksikarbeenkompleks lewer weens ringopening van THF molekule deur die alkileermiddel (Skema 2.6).



Skema 2.6

Marais en Stander het vasgestel dat die reaksie van imidasoliellitium en metaalheksakarboniele (Cr, W, Mo) nie die verwagte Fischer tipe karbeenkomplekse lewer nie.⁶ Heterosikliese karbeenkomplekse ontstaan (Skema 2.7).



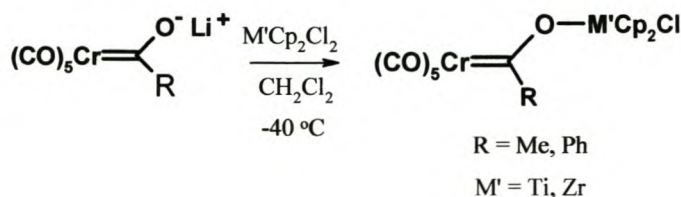
Skema 2.7

In vorige studies is anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse, $[L_nM=C(R)O^-]$ ($R = \text{Me}$ of Ph), as ligande gebruik in reaksies met organometaalkomplekse van groep 4 oorgangsmetale soos ZrCp_2Cl_2 (Skema 2.8). In hierdie komplekse tree die Fischer-tipe karbeenkompleks as 'n monodentate ligand op teenoor die groep 4 metaal om 'n polikernige kompleks te vorm.⁷ Een van dié komplekse is aangewend as 'n katalisator vir die oligomerisasie van 1-penteen.⁸

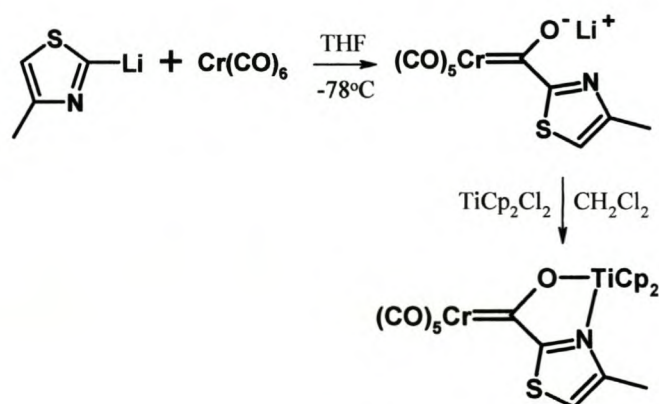
⁶ H.G. Raubenheimer, Y. Stander, E. K. Marais, C. Thompson, G. J. Kruger, S. Cronje en M. Deetlefs, J. Organomet. Chem., 1999, **590**, 158

⁷ E. O. Fischer en S. Fontana, J. Organomet. Chem., 1972, **40**, 159

⁸ Brull R., D. Kgosane, A. Neveling, H. Pasch, H. G. Raubenheimer, R. Sanderson en U. M. Wahner, Macromol. Sym., **2001**, 165, 11

**Skema 2.8**

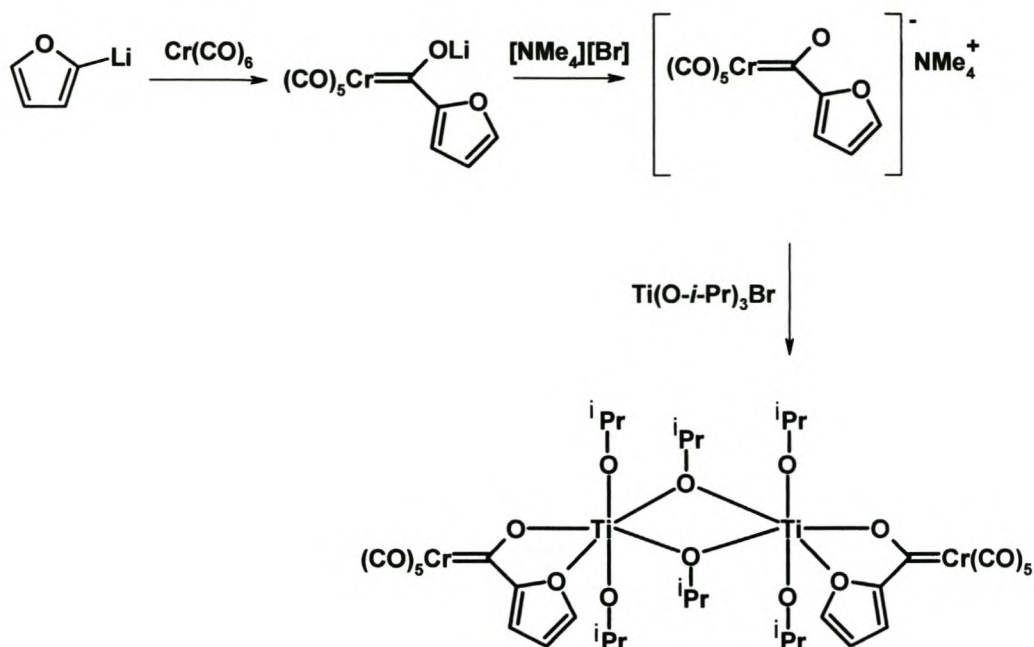
Van Niekerk het gevind dat die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks optree as 'n bidentate ligand wanneer die R-groep 'n tiasoolverbinding is.⁹ Die stikstofatoom op die tiasoolring doneer aan die tweede metaal om sodoende 'n N⁺O⁻-chelaat te vorm. Tydens die reaksie is die teenwoordige Ti(IV) onverwags na Ti(III) gereduseer deur die alkiellitiumreagens (Skema 2.9). Die opbrengs was laag.

**Skema 2.9**

'n Ti(IV) kompleks is gerapporteer waarin 'n anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks as 'n bidentate ligand optree.¹⁰ Die ligand tree op as 'n O⁻O⁻-donor in die gevormde kompleks en donasie vind plaas vanaf die suurstofatoom in 'n furiaanring. Laasgenoemde donoraatoom is egter nie gekonjugeerd met die metaal in die karbeenligand en die ander groepe aan die karbeenkoolstof nie. Die kompleks is berei vanuit 'n ammoniumsout van die karbeenkompleks en Ti(O-*i*-Pr)₃Br (Skema 2.10).

⁹ L. van Niekerk, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2000, pp. 51-67

¹⁰ M. Sabat, M. F. Gross en M. G. Finn, *Organometallics*, 1992, **11**, 745



Skema 2.10

2.1.2 Doelwitte gestel vir die huidige ondersoek

Anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse (asielkomplekse) wat 'n tiasoolgroep bevat kan as 'n ligand gebruik word, soos wat bewys is in 'n vorige studie waarin 'n titaankompleks berei is. Hierdie anioniese karbeenkomplekse is voorheen berei as tussenprodukte vir verdere reaksies, maar dit is nog nie geïsoleer en gekarakteriseer nie. Aminokarbeenkomplekse wat 'n tiasolielgroep bevat kan gedeprotoneer word en as 'n ligand gebruik word, alhoewel sulke komplekse nog nie berei is nie.

Die doel van hierdie studie was om hierdie potensiële ligande te berei en na volledige karakterisering aan te wend as bidentate ligande vir die bereiding van nuwe polikernige komplekse. Vrae wat beantwoord moes word en wat sodoende die doelstellings van hierdie ondersoek bepaal het, was:

1. Hoe kan die beoogde 'komplekse van komplekse' berei word?
2. Watter koördinasiemoontlikhede sal deur die karbeenligande gebruik word? Watter koördinasiegetalle word verkies?
3. Is die komplekse stabiel of kan onverwagte byprodukte vorm?
4. Watter oorgangsmetale kan in chelaatvorm vasgevang word?

Vanselfsprekend kan al die vrae nie volledig in hierdie studie beantwoord word nie en verdere werk sal nodig wees. Mettertyd behoort dit moontlik te wees om karbeenkomplekse aan te pas vir spesifieke doeleindes deur die donorgroepe op die karbeenkompleks te varieër en 'n geskikte tweede metaalsentrum te kies.

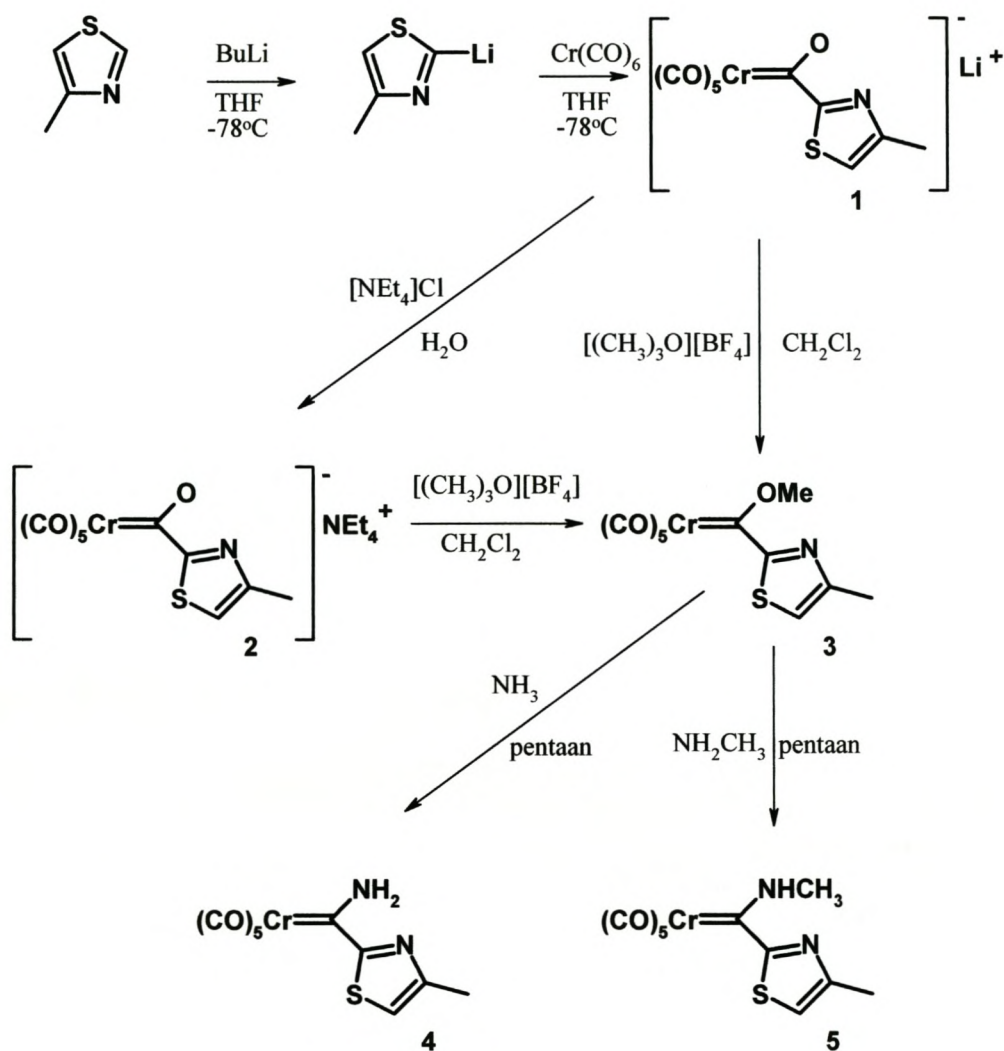
2.2 Resultate en bespreking

2.2.1 Bereiding van komplekse 1-5

Die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks, $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]\text{Li}$ (**1**), is berei deur *in situ*-bereide 4-metieltiasoliellitium met $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF by -78°C te reageer. Die kompleks is verder gesuiwer deur dit uit dichlorometaan te presipiteer met die byvoeging van heksaan. In die presipitaat is steeds $\text{Cr}(\text{CO})_6$ teenwoordig. Kompleks **2**, $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}][\text{NEt}_4]$, is vanuit kompleks **1** berei. 'n Wateroplossing van kompleks **1** is gefiltreer om van $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ontslae te raak en kompleks **2** presipiteer dan as tetraëtielammoniumchloried bygevoeg word. Die presipitaat is gesuiwer deur herkristallisering uit dichlorometaan met laging van pentaan. Alkilerings van die gevormde kristalle van kompleks **2** met trimetieloksoniumtetrafluoroboraat in dichlorometaan, lewer kompleks **3**, $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{OMe}$.

Kompleks **3** is ook direk uit kompleks **1** berei deur alkilerings met trimetieloksoniumtetrafluoroboraat in dichlorometaan. Kompleks **3** en nuwe produkte vorm. Die metoksi(tiasoliel)karbeenkompleks (**3**) is gesuiwer met behulp van kolomchromatografie by -15°C . Die aminokarbeenkomplekse, $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{NH}_2$ (**4**) en $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{NH}(\text{Me})$ (**5**), is verkry deur onderskeidelik ammoniak en metielamien deur 'n oplossing van kompleks **3** in pentaan te borrel. Kompleks **3** word volledig omgeskakel na kompleks **4** en geen verdere skeiding is nodig nie. Die reaksie van kompleks **3** met metielamien lewer kompleks **5** asook nuwe produkte. Dunlaagchromatografie toon twee komponente wat nie volledig op 'n silikagel chromatografiese kolom geskei kon word nie. Die komponente is geïdentifiseer as twee isomere van kompleks **5**. Die twee isomere verkeer in ewewig met mekaar in oplossing. Kristallisering uit pentaan lewer oranje kristalle van kompleks **5**. Die kristalle was geskik vir X-straalkristallografiese struktuurbevestiging en het getoon dat die *Z*-isomeer in kristalliene vorm verkry is. Die reaksieroetes vir die bereiding van komplekse **1-5** word in Skema 2.11 getoon.

Komplekse 1 en 3 is onstabiel in lug en ontbind vinnig na $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Komplekse 2, 4 en 5 is stabiel in lug en ontbind stadig na $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Komplekse 1 en 2 is oplosbaar in asetonitriël en dichlorometaan en onoplosbaar in heksaan, terwyl komplekse 3, 4 en 5 oplosbaar is in al die genoemde oplosmiddels.



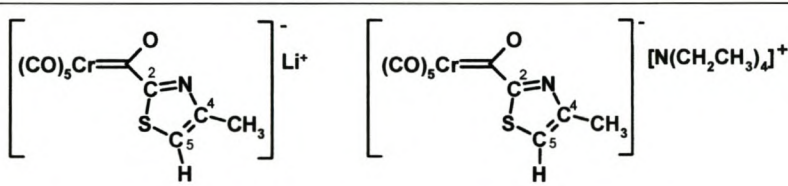
Skema 2.11

2.2.2 Spektroskopiese karakterisering van komplekse 1-5

KMR-spektroskopie

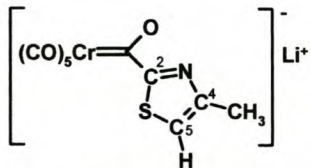
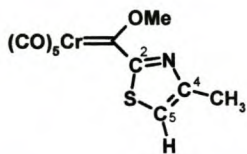
Die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir komplekse **1** en **2** is opgeneem in CD_2Cl_2 en word in Tabel 2.1 saamgevat. Die spektra toon alle pieke wat verwag word vir die onderskeie komplekse.

Tabel 2.1 Die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir komplekse **1** en **2**

Kompleks		
Toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit)	
¹ H		
H5	7.14(1H, s)	6.86(1H, s)
CH ₃	2.34(3H, s)	2.42 (3H, s)
N(<u>CH</u> ₂ CH ₃) ₄		3.20(8H, breë s)
N(CH ₂ <u>CH</u> ₃) ₄		1.26(12H, breë s)
¹³ C		
=C	293.5	283.3
CO _{trans}	225.8	228.4
CO _{cis}	220.9	222.7
C2	179.9	179.8
C4	151.7	153.5
C5	119.9	115.4
CH ₃	16.8	17.7
N(<u>CH</u> ₂ CH ₃) ₄		53.6
N(CH ₂ <u>CH</u> ₃) ₄		7.6

In die ^1H -KMR spektra van komplekse **1** is die karakteristieke C2-protonresonansie van 4-metieltiasool by *ca.* 8.71 dpm afwesig en die ander resonansies is verskuif vanaf die waardes vir vrye 4-metieltiasool. Die seine in die ^{13}C -KMR spektra van komplekse **1** toon ook verskuiwings vanaf die resonansies van 4-metieltiasool. 'n Baie meer ontskernde koolstofresonansie kom voor by 293.5 ppm wat aandui dat die karbeenkomplekse gevorm het. Kompleks **2** se karbeenkoolstofresonansie is minder ontskerm (283.3 ppm), omdat $\text{N}(\text{Et})_4^+$ nie gekoördineer is soos Li^+ in kompleks **1** nie, en die alleenpaar op die suurstofatoom gevolglik meer elektrondigtheid aan die karbeenkoolstof kan verskaf. Die ^1H - en ^{13}C -KMR-data van kompleks **3** is opgeneem in CD_2Cl_2 en word in Tabel 2.2 saamgevat. Alle seine wat verwag word vir die kompleks kom in die spektra voor.

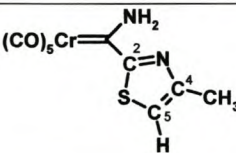
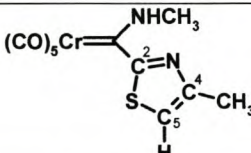
Tabel 2.2 Die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir komplekse **1** en **3**

Kompleks		
Toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit)	
¹ H		
H5	7.14(1H, s)	7.25(1H, s)
CH ₃	2.34(3H, s)	2.54(3H, s)
OMe		4.92(3H, s)
¹³ C		
=C	293.5	322.6
CO _{trans}	225.8	226.4
CO _{cis}	220.9	217.7
C2	179.9	172.4
C4	151.7	157.0
C5	119.9	120.0
CH ₃	16.8	17.4
OMe		67.0

In die metoksi(tiasoliel)karbeenkompleks (**2**) is die karbeenkoolstofresonansie baie meer ontskerm in vergelyking met dié van die anioniese komplekse. Dit word verwag aangesien die karbeenkoolstof in die metoksikarbeenkompleks minder negatiewe lading dra. Meer elektrondelokalisering is moontlik in die anioniese komplekse.

Die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir komplekse **4** en **5** is opgeneem in CD_2Cl_2 en word in Tabel 2.3 saamgevat. Die ^1H -KMR van kompleks **4** vertoon breë pieke wat daarop dui dat twee isomere in oplossing teenwoordig is. Die verbinding skakel by kamertemperatuur oor van een vorm na die ander weens rotasie om die gedeeltelike dubbelbinding tussen die $\text{C}_{\text{karbeen}}$ -atoom en die N-atoom (Skema 2.3).

Tabel 2.3 Die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir komplekse **4** en **5**

Kompleks	 	
Toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit)	
¹H		
H5	7.47(1H, s)	7.35(1H, s)
CH ₃	2.46(3H, s)	2.43(3H, s)
NH ₂	10.14(1H, s), 8.64(1H, s)	
NH		10.96(1H, s)
NHCH ₃		3.76(3H, s)
¹³C		
=C	261.2	251.1
CO _{trans}	222.9	223.3
CO _{cis}	217.9	218.3
C2	172.6	175.1
C4	154.9	154.0
C5	125.6	123.3
CH ₃	17.0	16.9
NCH ₃		39.5

Die spektra van kompleks **3** en **4** lyk soos wat vir die tipe verbindings verwag word. In die spektra van die aminokarbeenkomplekse is die karbeenkoolstofresonansies baie minder ontskerm as dié van die anioniese komplekse en die metoksikarbeenkompleks. Die π -binding deur die N-atoom word ook hiervoor verantwoordelik gehou.

Infrarooispektroskopie

Vir komplekse van die tipe $(\text{CO})_5\text{ML}$ met lokale simmetrie C_{4v} is teoreties drie rekvibrasiemodes IR-aktief: $2A_1 + E$. 'n IR-verbode B_1 vibrasiemode kan ook as 'n swak band in die spektrum van die komplekse verskyn indien die groep L groot en onsimmetries is sodat dit die lokale simmetrie versteur.¹¹ Die infrarooispektra van komplekse **1-5** is in oplossing opgeneem. Die karbonielrekvibrasie-frekwensies word gerapporteer in Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Infrarooidata van komplekse **1-5**

Komplekse	$\nu(\text{CO})$ frekwensie cm^{-1}			
	A_1^1	B_2	E	A_1^2
1 ^a	2048(m)	c	1920(st)	-
2 ^a	2037(m)	1950(sk)	1905(st)	1871(sk)
3 ^a	2062(m)	1998(sw)	1947(st)	-
3 ^b	2064(m)	2004(m)	1949(st)	1973(st)
4 ^b	2057(m)	1975(sw)	1939(st)	-
5 ^b	2056(m)	1974(sw)	1939(st)	-

^a gemeet in CH_2Cl_2

^b gemeet in heksaan

^c oorvleuel met $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (1980 cm^{-1})

¹¹ D. M. Adams, *Metal Ligands and Related Vibrations*, Edward Arnolds, London, 1967, p. 98

Komplekse **1-5** toon almal 'n A_1 en 'n E band soos wat verwag word vir pentakarboniel-verbindings. Die tweede A_1 -band is slegs sigbaar in komplekse **2** en **3**, en lê in die ander komplekse onder die E-band. 'n Band by 1980 cm^{-1} in die spektrum van kompleks **1** kan toegeskryf word aan die enkele rekvibrasie mode van $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Dit ontstaan weens die onstabiliteit van kompleks **1** in oplossing in die teenwoordigheid van lug.

Die karboniëlvibrasie van die asielkomplekse en die aminokarbeenkomplekse is laer as die van die metoksi(tiasoliel)karbeenkomplekse weens die groter mate van terugdonering vanaf die heteroatoom na die metaal wat moontlik is in die eersgenoemde komplekse. Wanneer die oormaat negatiewe lading op die metaal na die karboniëlligande se antibindende orbitale gedoneer word, verlaag die CO-bindingsorde en gevolglik die vibrasiefrekwensie van die karboniëlgroepe.

Massaspektrometrie

Die massaspektroskopiese data van komplekse **3**, **4** en **5** word in Tabel 2.5 saamgevat. In alle gevalle is die molekulêre ioon waargeneem. Bruikbare spektra kon nie van die anioniese komplekse **1** en **2** verkry word nie.

Tabel 2.5 Massaspektrometriese data^a van komplekse **3**, **4** en **5**

Kompleks	M/z	Intensiteit	Fragmentioon
3	333	7	M^+
	305	13	$[M-\text{CO}]^+$
	277	11	$[M-2\text{CO}]^+$
	249	19	$[M-3\text{CO}]^+$
	221	29	$[M-4\text{CO}]^+$
	193	80	$[M-5\text{CO}]^+$
	178	27	$[\text{CrC}\{\text{O}\}\{\overline{\text{CNC}(\text{Me})\text{CHS}}\}]^+$
	150	100	$[\text{Cr}\{\overline{\text{CNC}(\text{Me})\text{CHS}}\}]^+$
	123	24	$[\text{Cr}\{\overline{\text{C}(\text{CH}_2)\text{CHS}}\}]^+$

	71	20	$[\overline{C(CH_2)CHS}]^+$
	52	45	$[Cr]^+$
4	318	10	M^+
	290	15	$[M-CO]^+$
	262	10	$[M-2CO]^+$
	234	14	$[M-3CO]^+$
	206	37	$[M-4CO]^+$
	178	100	$[M-5CO]^+$
	151	57	$[Cr\{HCNC(Me)CHS\}]^+$
	99	16	$[\{HCNC(Me)CHS\}]^+$
	71	15	$[\overline{C(CH_2)CHS}]^+$
	52	27	$[Cr]^+$
5	332	8	M^+
	304	11	$[M-CO]^+$
	276	8	$[M-2CO]^+$
	248	9	$[M-3CO]^+$
	220	31	$[M-4CO]^+$
	192	100	$[M-5CO]^+$
	165	56	$[M-5CO-HCN]^+$
	151	63	$[Cr\{HCNC(Me)CHS\}]^+$
	99	14	$[\{HCNC(Me)CHS\}]^+$
	71	18	$[\overline{C(CH_2)CHS}]^+$
	52	63	$[Cr]^+$

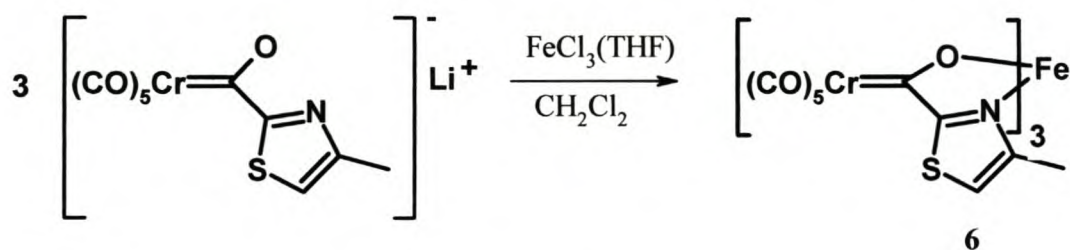
^a EI MS

Die massaspektra toon dieselfde fragmentasieroetes as soortgelyke bekende komplekse. Die roetes behels die stapsgewyse verlies van die karbonielligande gevolg deur verdere fragmentasie.

2.2.3 Bereiding van komplekse 6-9

Unieke nuwe komplekse, **6-9**, wat as ‘komplekse van komplekse’ beskou kan word, is berei vanuit ‘n anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks (**1**) en metaalchloriede van Fe(III), Ni(II) en Co(II) onderskeidelik. Die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks tree op as ‘n bidentate N⁺O-donorligand en vorm die polikernige komplekse **6-9**.

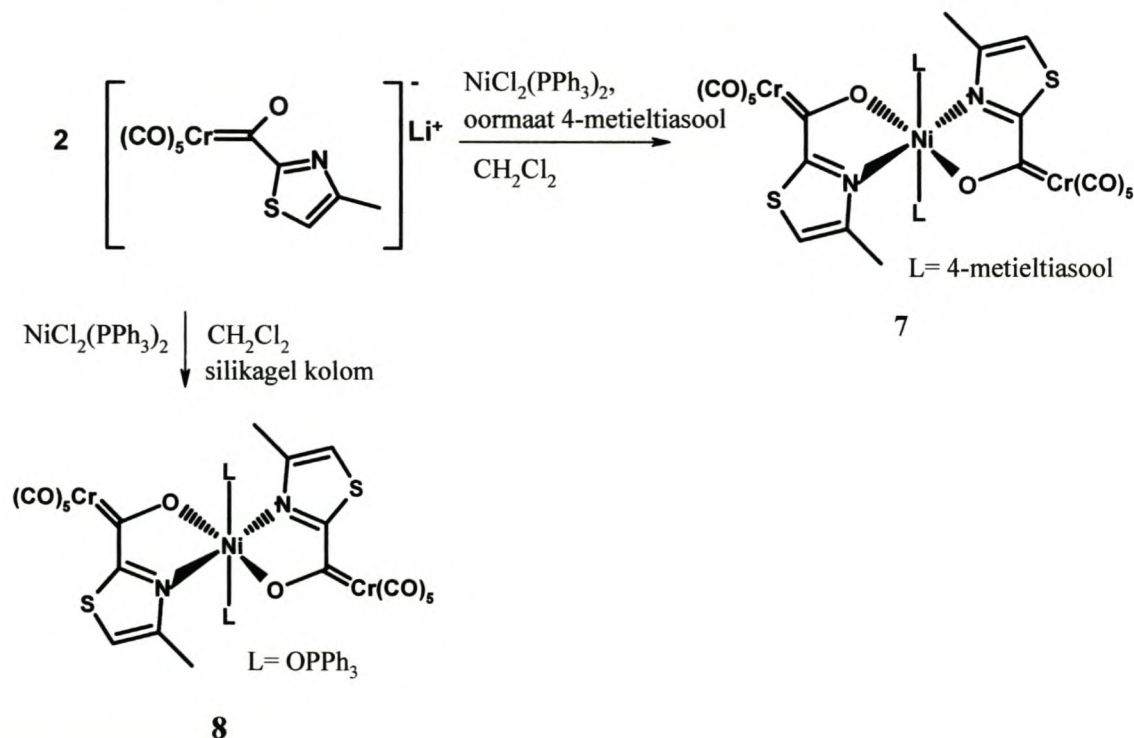
Kompleks **6** is in CH₂Cl₂ vanuit kompleks **1** en FeCl₃(THF) berei (Skema 2.12). Die opbrengs is laag terwyl geel Cr(CO)₅{N=CHSCH=C(Me)} as die hoofproduk vorm weens die substitusie van die karbeenligand deur 4-metieltiasool wat nog in die reaksiemengsel teenwoordig is. Die produkte is met behulp van kolomchromatografie by –15°C gesuiwer. Intense pers kristalle wat geskik was vir X-straalkristallografiese struktuurbeplating, is vanuit ‘n pentaangelaagde CH₂Cl₂-oplossing verkry.



Skema 2.12

Kompleks **7** is vanuit kompleks **1** en NiCl₂(PPh₃)₂ in CH₂Cl₂ berei (Skema 2.13). Die produk is geskei van die uitgangstowwe en ander polêre onsuierhede deur die reaksiemengsel deur Florosil te filtreer. Verdere onsuierhede is verwyder deur die produk met heksaan te was en dit te kristalliseer uit ‘n gekonsentreerde CH₂Cl₂-oplossing. Bruin kristalle van kompleks **7** is verkry wat geskik was vir X-straalkristallografiese struktuurbeplating. ‘n Oormaat 4-metieltiasool wat teenwoordig was in die reaksiemengsel het die PPh₃ ligande verplaas. Die nikkelkern word ‘n harder akseptor weens die binding met die N- en O-donor ligande en verkies gevolglik die harder N-donor bo die sagter P-donor in die aksiale posisie. ‘n Reaksie van kompleks **1** met NiCl₂(PPh₃)₂ in CH₂Cl₂ waarin daar nie ‘n oormaat ongereageerde 4-metieltiasool

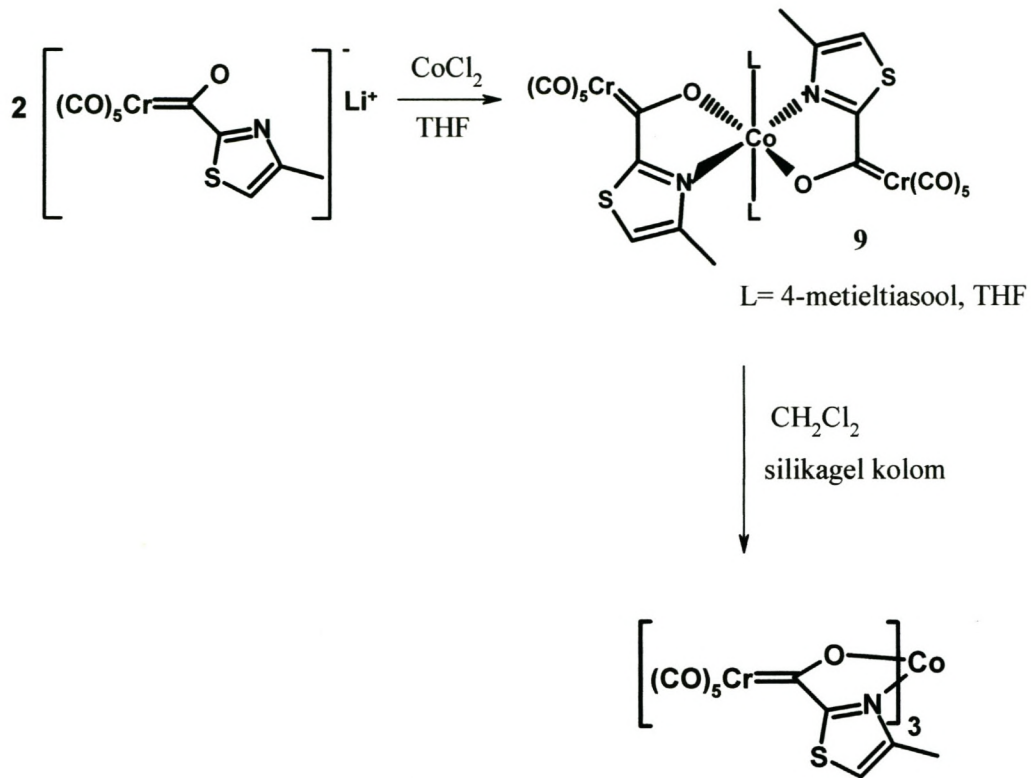
teenwoordig was nie, lewer kompleks **8** na skeiding op 'n silikagel kolom. In dié kompleks is die PPh_3 ligande op die kolom geoksideer na OPPh_3 . Hierdie produk is deur Dr. Jin An geïsoleer en word in hierdie studie ingesluit sodat die struktuur daarvan met dié van **7** vergelyk kan word.



Skema 2.13

Kompleks **9** is vanuit 'n *in situ*-bereide kompleks **1** gesintetiseer deur dit met watervrye CoCl_2 in THF by -30°C te behandel (Skema 2.14). Die reaksiemengsel is deur 'n laag Florosil gefiltreer om van die polêre onsuiverhede ontslae te word. Suiwer dieprooi kristalle van kompleks **9** is uit 'n mengsel van THF en pentaan verkry. 'n Pers oksidasieproduk vorm tydens kolomchromatografiese skeiding indien die reaksie in dichlorometaan uitgevoer word.¹² Die oksidasie vind nie plaas as die reaksie in THF gedoen word nie.

¹² M. du Toit, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2003, p. 23

**Skema 2.14**

Kompleks 6 is stabiel in lug in die vaste toestand. Komplekse 7 en 9 is minder stabiel as kompleks 6. Die komplekse is oplosbaar in polêre organiese oplosmiddels soos dichlorometaan en asetonitriël en is onoplosbaar in heksaan.

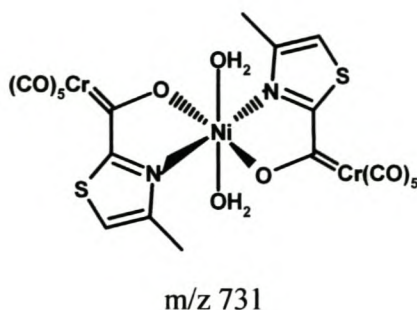
2.2.4 Spektroskopiese karakterisering van komplekse 6, 7 en 9

X-straalkristallografiese struktuurbepalings was essensieël vir die absolute karakterisering van die komplekse. Dit word in Hoofstuk 3 bespreek. KMR spektroskopie kon weens die paramagnetiese aard van die sentrale metaalioon nie gebruik word vir die karakterisering van die komplekse nie. EI massaspektrometrie was ook nie 'n geskikte metode vir die karakterisering nie weens die hoë molekulêre massa van die komplekse. ESI massaspektrometrie het in sommige gevalle 'n aanduiding van die molekulêre ionpiek gegee, maar ook verskeie pieke van hoër massa weens addukvorming was teenwoordig. Infrarooispektroskopie is gebruik om die karbonielrekvibrasies van die komplekse waar te neem. Die ver-infrarooispektra van die komplekse is ook bestudeer en die resultate word in Hoofstuk 4 beskryf. Hierdie spektra toon die verskyning van nuwe bande wat toegeskryf kan word aan kompleksvorming met 'n tweede metaal.

Massaspektrometrie

Die elektrospoei-ionisasie massaspektrum van kompleks 6 in etanol toon 'n baie swak piek by m/z 1012.6 wat ooreenstem met die massa van 'n adduk met die formule $\{[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}]_3\text{Fe}[2\text{H}]\}^+$. Fragmentioonpieke en verskeie pieke van hoë massa kom voor wat nie in alle gevalle verklaar kon word nie. 'n Prominente fragment kom voor by 729.6 wat dieselfde massa het as 'n adduk met formule $\{[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}]\text{O}\}_2[\text{EtOH}]_2[\text{H}]\}^+$.

Die spektrum van kompleks 7 in etanol toon prominente pieke rondom m/z 731 en 1425. 'n Fragment waarin die 4-metieltiasoolmolekuul in die aksiale posisies deur watermolekule verplaas is, stem ooreen met die piek by m/z 731 (Skema 2.15). Die piek by m/z 1425 stem ooreen met die massa van 'n adduk met formule $\{[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}]\text{O}\}_4\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^+$.

**Skema 2.15**

Die spektrum van kompleks **9** in asetonitriël toon nie 'n molekulêre ioonpiek nie. Prominente pieke kom wel voor by m/z 318.8 en 458.8. Die piek by 318.8 stem ooreen met die massa van een Fischer-tipe karbeenkompleksligand in die kationiese vorm. Die massa van die adduk $\{[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]\text{Co}[\text{CH}_3\text{CN}]_2\}^+$ stem ooreen met die piek by m/z 458.8. Verskeie ander pieke wat nie almal toegeken kon word nie, kom ook voor in die spektrum.

Alhoewel die ESI-MS-data nie 'n direkte bevestiging van die finale strukture gee nie, dui dit wel daarop dat die karbeenkomplekse as ligande in die komplekse teenwoordig is.

Infrarooispektroskopie

Die infrarooispektra van komplekse **6**, **7** en **9** is in oplossing opgeneem. Die karboniel rekvibrasiefrekwensies word gerapporteer in Tabel 2.6.

Tabel 2.6 Infraroidata van komplekse **6**, **7** en **9**

Kompleks	$\nu(\text{CO})$ frekwensie cm^{-1}			
	A_1^1	B_2	E	A_1^1
6 ^a	2054(m)	1992(sw)	1944(st)	-
7 ^a	2049(m)	1975(sw)	1929(st)	-
9 ^a	2050(m)	b	1931(st)	-

^agemeet in CH_2Cl_2

^boorvleuel met $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (1980 cm^{-1}) wat vorm weens ontbinding

Die komplekse toon almal die verwagte pentakarbonielpatroon soos bespreek in afdeling 2.2.2 behalwe vir die afwesigheid van die tweede A_1 band wat waarskynlik onder die E band lê. Die bande is na hoër frekwensies verskuif in vergelyking met dié van die asielkompleks (1) waaruit dit berei is. Dit dui daarop dat 'n kleiner mate van elektrondelokalisering vanaf die heteroatoom na die karbonielligande plaasvind weens binding met die tweede metaal. Die spektra van komplekse 7 en 9 toon hierdie bande by naastenby dieselfde posisie terwyl dit in die spektrum van kompleks 6 by 'n hoër frekwensie voorkom. In die molekulêre strukture (Hoofstuk 3) van hierdie komplekse kan gesien word dat bindingslengtes van komplekse 7 en 9 soortgelyk is en dat dit verskil van dié in kompleks 6. Die ver-infrarooispektra (Hoofstuk 4) van hierdie komplekse toon aan dat komplekse 7 en 9 soortgelyk is en dat kompleks 6 daarvan verskil.

Elektroniese spektroskopie

UV-spektra van die polikernige komplekse in CH_2Cl_2 toon breë oorgange by 550 nm (kompleks 6), 475 nm (kompleks 7) en 500 nm (kompleks 9). Die UV-spektra van trischelaatkomplekse van Cr(III) en Co(III) met dieselfde karbeenkompleksligande het ook dieselfde breë band by 550 nm, onafhanklik van die sentrale metaal.¹³ Hierdie breë bande versteek die swakker d-d oorgange.

2.3 Samevatting en moontlikhede vir verdere ondersoek

Die karakterisering van die polikernige komplekse was uiters problematies weens die paramagnetiese aard van die sentrale metaalsentrum en die grootte van die komplekse wat veroorsaak het dat KMR-spektroskopie en standaard elektronimpak massaspektrometrie nie aangewend kon word vir die karakterisering daarvan nie. Die verskuiwing van die karbonielrekvivrasies in die infrarooispektra het wel 'n aanduiding gegee dat kompleksvorming plaasgevind het en het ook op bindingsverskille in die komplekse gedui.

¹³ M. du Toit, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2003, p. 25

Molekulêre struktuurbepalings was dus die enigste manier om hierdie tipe komplekse volledig te karakteriseer en uitsluitel te gee oor die wyse van koördinasie en ook oor ander ligande (oplosmiddel en ongereageerde uitgangstof) wat by die kompleksvorming betrokke kan wees. Die groei van geskikte kristalle vir X-straalkristallografiese struktuurbeplanning was tydrowend en nie in alle gevalle suksesvol nie.

Pogings is aangewend om komplekse vanuit $\text{TiCl}_4(\text{THF})_4$ en $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_4$ te berei en dit aan te wend as moontlike katalisatore vir die oligomerisasie/polimerisasie van 1-alkene. Alhoewel die vorming van hierdie komplekse wel bevestig kon word deur die verskuiwing van die karbonielrekvibrasies in die IR-spektra na hoër waardes, kon die komplekse nie geïsoleer en volledig gekristalliseer word nie. Daar was aanduidings van paramagnetiese spesies in die Ti-reaksiemengsel. Hierdie spesies het moontlik gevorm as gevolg van die reduksie van Ti(IV) na Ti(III) deur die toepaslike organolitiureagents wat in die reaksiemengsel oorgebly het.¹⁴ Die onstabiliteit van hierdie komplekse in oplossing (ontbind vinnig na $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in die teenwoordigheid van lug) het ook die karakterisering bemoeilik en het die gebruik van tegnieke soos elektrospoei-ionisasie massaspektrometrie uitgeskakel as 'n manier van karakterisering. Kristalle kon nie van hierdie verbindings verkry word nie.

In toekomstige studies kan nuwe ligande ontwikkel word deur karbeenkomplekse te sintetiseer met ander kombinasies van donoratome (bv. hard- sag kombinasies). Hierdie ligande kan deur die gebruik van 'n geskikte aktiewe tweede metaalsentrum vir 'n spesifieke doel aangewend word. Pogings is reeds aangewend om die aminokarbeenkompleks **4** en **5** te deprotoneer en as ligande te gebruik, maar tot dusver was dit onsuksesvol. Dit is onduidelik waarom hierdie komplekse nie aan 'n tweede metaal gekoördineer kon word nie. Kompleks **4** word wel deur NaH gedeprotoneer, aangesien kompleks **5** na alkilering met trimetieloksoniumtetrafluoroboraat, vorm.

¹⁴ L. van Niekerk, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2000, pp. 51-67

2.4 Eksperimenteel

2.4.1 Algemeen

Alle reaksies is onder stikstof of argon met standaard vakuumlyn en Schlenktegnieke uitgevoer.¹⁵ Glasware is voor gebruik gedroog, onder vakuum afgekoel en dan met stikstof of argon versadig. Manipulasies by lae temperature is uitgevoer deur die reaksiefles in 'n n-propanol bad, afgekoel met vloeibare stikstof, te plaas.

Die oplosmiddels is voor gebruik oor 4 Å molekulêre siwwe (CH_2Cl_2 , pentaan en hekasaan) of KOH (THF en eter) gedroog en daarna in 'n stikstofatmosfeer vanaf natriumdraad gedistilleer, behalwe die CH_2Cl_2 wat vanaf CaH_2 gedistilleer is.

Kolomchromatografiese skeiding is onder stikstof uitgevoer met Kieselgel 60 (partikelgrootte 0.040-0.063 mm) van Merck of Florosil (100-200 mesh) van Acros as die stationêre fase op 'n dubbelwandkolom wat afgekoel is deur koue propanol daardeur te pomp. Dunlaagchromatografie is deurlopend gebruik om die reaksies te volg.

Die KMR-spektra is met 'n Varian VXR 300 spektrometer opgeneem. Die oplosmiddel is in alle gevalle as verwysing gebruik. Die elektronimpak massaspektra is met 'n AMD 604 instrument opgeneem. Die elektrospoei-ionisasie massaspektra is met 'n VG Quattro instrument bepaal. Infrarooispektra is met 'n Perkin Elmer 1600 Series FTIR spektrometer gemeet. Smeltpunte is met 'n Stuart SMP3 apparaat in ongeseelde kapillêre buisies bepaal.

Chroomheksakarboniel (Fluka), trimetieloksoniumtetrafluoroboraat (Fluka), 4-metiel-tiasool (Aldrich), metielamiengas (Merck) en tetraetielammoniumchloried (Aldrich) is gebruik soos aangekoop. n-Butiellitium (1.6 M opgelos in hekasaan) is van Merck aangekoop en voor gebruik gestandaardiseer. Die metaalchloried-addukte as

¹⁵ R. J. Errington, *Advanced Practical Inorganic and Metalorganic Chemistry*, Chapman & Hall, London, 1997, pp. 25-66

uitgangstowwe is volgens prosedure in die literatuur berei.¹⁶ CD_2Cl_2 is van Aldrich aangekoop en netso gebruik.

2.4.2 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]\text{Li}$ (1)

'n Mengsel van 4-metieltiasool (0.60 ml, 6.6 mmol) in THF (20 ml) is na -78°C afgekoel en met n-butiellitium (4.5 ml, 1.6 M, 7.3 mmol) behandel. Die gevormde geel oplossing is vir 15 minute by -78°C geroer waarna dit na 'n suspensie van $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (1.3 g, 6.0 mmol) in THF (40 ml) by -78°C oorgebring is. Die oplossing is vir 2 uur by -78°C geroer waarna dit toegelaat is om kamertemperatuur te bereik en die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is. Die dieprooi olie is in 'n minimum hoeveelheid CH_2Cl_2 opgelos en hekasaan is bygevoeg om die produk te presipiteer. Die neerslag is na 'n filter oorgebring en met hekasaan (3 x 15 ml) gewas. Na droging onder vakuüm is 'n donkeroranje poeier verkry.

Opbrengs: 1.8 g (94 %) bevat steeds klein hoeveelhede $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Smeltpunt: $80.7\text{--}83.0^\circ\text{C}$

2.4.3 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}][\text{N}(\text{Et})_4]$ (2).

'n Oplossing van **1** (1.8 g) in ontgasde water (40 ml) is deur Celite gefiltreer waarna 'n oplossing van $[\text{N}(\text{Et})_4]\text{Cl}$ (1.6 g, 10 mmol) in ontgasde water bygevoeg is. Die gevormde rooi presipitaat is gefiltreer en onder vakuüm gedroog. Die presipitaat is in CH_2Cl_2 opgelos en gelaag met pentaan. Na afkoeling is donkeroranje naalde verkry.

Opbrengs: 2.2 g (80 % t.o.v. 6 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_6$)

Smeltpunt: $56.3\text{--}56.7^\circ\text{C}$

¹⁶ L. S. Benner en C. A. Root, *Inorg. Chem.*, **11**, 1972, 653, K. R. Miller, S. B. Knobler en C. B. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **22**, 1983, 3548

2.4.4 Bereiding van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\text{OMe}$ (3)

'n Oplossing van **1** (1.8 g) in CH_2Cl_2 (50 ml) is met $[(\text{CH}_3)_3\text{O}][\text{BF}_4]$ (1.2 g, 8.0 mmol) gealkileer. Die reaksiemengsel is vir 1 uur geroer waarna dit deur Florosil gefiltreer is en die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is. Die reaksiemengsel is op 'n koue Florosilkolom (-15°C) oorgedra en met hekseen geëlueer totdat alle $\text{Cr}(\text{CO})_6$ uitgewas is, waarna dit volledig met CH_2Cl_2 /hekseen (1:1) geëlueer is. Die voorste rooi fraksie is opgevang en die oplosmiddel is onder vakuum verwyder.

Opbrengs: 0.59 g (30 % t.o.v. $\text{Cr}(\text{CO})_6$)

Smeltpunt: $95.3\text{--}96.2^\circ\text{C}$

2.4.5 Bereiding van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\text{NH}_2$ (4)

Ammoniak is vir 1 minuut deur 'n rooi oplossing van **2** (0.59 g) in pentaan (50 ml) geborrel waarna die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder is om 'n oranje poeier te lewer.

Opbrengs: 0.56 g (100%)

Smeltpunt: $111.5\text{--}113.0^\circ\text{C}$

2.4.6 Bereiding van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\text{NH}(\text{Me})$ (5)

Metielamien is vir 15 sekondes deur 'n oplossing van **2** (0.59 g, 1.8 mmol) in pentaan (50 ml) geborrel. 'n Kleurverandering van rooi na oranje vind plaas. Die oplosmiddel is hierna onder verminderde druk verwyder. Die produk is op 'n koue silikagelkolom (-15°C) oorgedra en met CH_2Cl_2 /hekseen (1:2) geëlueer. Die oranje fraksie is opgevang en die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder. Die oranje poeier is in pentaan heropgelos. Na afkoeling is oranje kristalle verkry wat geskik was vir X-straalkristallografiese struktuurbepaling.

Opbrengs: 0.25 g (42 %)

Smeltpunt: 99.0-101.1 °C

2.4.7 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\text{O}]_3\text{Fe(III)}$ (6)

'n Oplossing van 4-metieltiasool (0.6 ml, 6.6 mmol) in THF (20 ml) is na -78°C afgekoel en met n-butiellitium (4.5 ml, 1.6 M, 7.3 mmol) behandel. Die geel oplossing is vir 15 minute by -78°C geroer waarna dit na 'n suspensie van $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (1.3 g, 6.0 mmol) in THF by -78°C oorgebring is. Die oplossing is vir 2 uur by -78°C geroer waarna dit gelaat is om kamertemperatuur te bereik en die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is. Die donkerrooi olie is in CH_2Cl_2 (30 ml) opgelos en na 'n oplossing van $\text{FeCl}_3(\text{THF})$ (0.47 g, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (40 ml) oorgebring. Die donkerpers reaksiemengsel is vir 12 ure geroer waarna die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder is en die residu na 'n koue silikagelkolom (-15°C) oorgedra is. Die kolom is met CH_2Cl_2 /heksaan (1:1) geëlueer. Die pers fraksie is opgevang en die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder. Die produk is in CH_2Cl_2 heropgelos en met pentaan gelaag. Donkerpers kristalle is na afkoeling verkry (-20°C).

Opbrengs: 0.15 g (6.7 %)

Smeltpunt: bo 300°C

2.4.8 Bereiding van



'n Oplossing van 4-metieltiasool (0.6 ml, 6.6 mmol) in THF (20 ml) is afgekoel na -78°C en met n-butiellitium (4.5 ml, 1.6 M, 7.3 mmol) behandel. Die geel oplossing is vir 15 minute by -78°C geroer waarna dit na 'n suspensie van $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (1.3 g, 6.0 mmol) in THF by -78°C oorgebring is. Die oplossing is vir 2 uur by -78°C geroer waarna dit gelaat is om kamertemperatuur te bereik en die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is. Die donkerrooi olie is in CH_2Cl_2 (40 ml) opgelos en na 'n oplossing van $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.9 g, 3.0 mmol) in CH_2Cl_2 (40 ml) oorgebring. Die reaksiemengsel het dadelik bruin geword.

Die mengsel is vir 2 uur geroer waarna dit deur Florosil gefiltreer is. Die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder en die residu is met heksaan (3 x 20 ml) gewas. Die residu is in CH₂Cl₂ (15 ml) opgelos en afgekoel. Die produk is as bruin kristalle hieruit verkry.

Opbrengs: 1.4 g (51 %)

Smeltpunt: 168.9-170.1 °C

2.4.9 Bereiding van



'n Oplossing van 4-metieltiasool (0.6 ml, 6.6 mmol) in THF (20 ml) is na -78°C afgekoel en met n-butiellitium (4.5 ml, 1.6 M, 7.3 mmol) behandel. Die geel oplossing is vir 15 minute by -78°C geroer waarna dit na 'n suspensie van Cr(CO)₆ (1.3 g, 6.0 mmol) in THF (50 ml) by -78°C oorgebring is. Die oplossing is vir 2 uur by -78°C geroer waarna die temperatuur toegelaat is om na -30°C te styg. Die reaksiemengsel is na 'n oplossing van CoCl₂ (0.39 g, 3.0 mmol) in THF (60 ml) oorgedra en vir 2 uur geroer waarna dit deur Florosil gefiltreer is. Die filtraat is tot 15 ml ingedamp en pentaan is hierby gevoeg. Dieprooi kristalle is by -20°C hieruit verkry.

Opbrengs: 0.82 g (28 %)

Smeltpunt: 135.3-136.0 °C

HOOFSTUK 3

Molekulêre struktuurbeplating

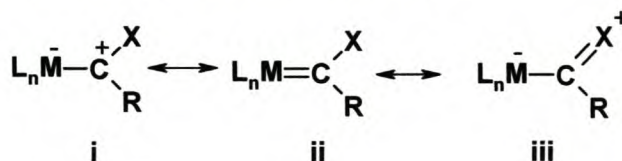
3.1 Inleiding en doelstellings

Molekulêre struktuurbeplating m.b.v. enkelkristal X-straaldiffraktometrie is gebruik om die polikernige komplekse 6, 7, 8 en 9 bindingsgewys te karakteriseer en spesifiek om te bevestig dat die Fischer-tipe karbeenkomplekse wel as bidentate ligande teenoor 'n tweede metaal in die komplekse optree. Die molekulêre struktuur van die amino(tiasoliel)karbeenkompleks 5, word ook bespreek.

3.2 Molekulêre strukture van neutrale Fischer-tipe karbeenkomplekse

Die belangrikste bydraende strukture vir neutrale Fischer-tipe karbeenkomplekse word in Skema 3.1 getoon. X-straalkristallografiese struktuurbeplatings het tevore reeds aangetoon dat struktuur iii 'n belangriker bydraende struktuur by amino-karbeenkomplekse is as by alkoksikarbeenkomplekse.¹

In die aminokarbeenkompleks $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{CH}_3\}\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Ph})]$ is die metaal-karbeenkoolstofbinding (2.14 Å) langer as in die ooreenstemmende metiel-(metoksi)karbeenkompleks (2.04 Å).² Die binding tussen die heteroatoom en die karbeenkoolstof het meer dubbelbindingkarakter in aminokarbeenkomplekse as in alkoksi(metiel)karbeenkomplekse omrede die groter deelname van die alleenpare op die heteroatoom van laer elektronegatiwiteit aan π -binding.



Skema 3.1

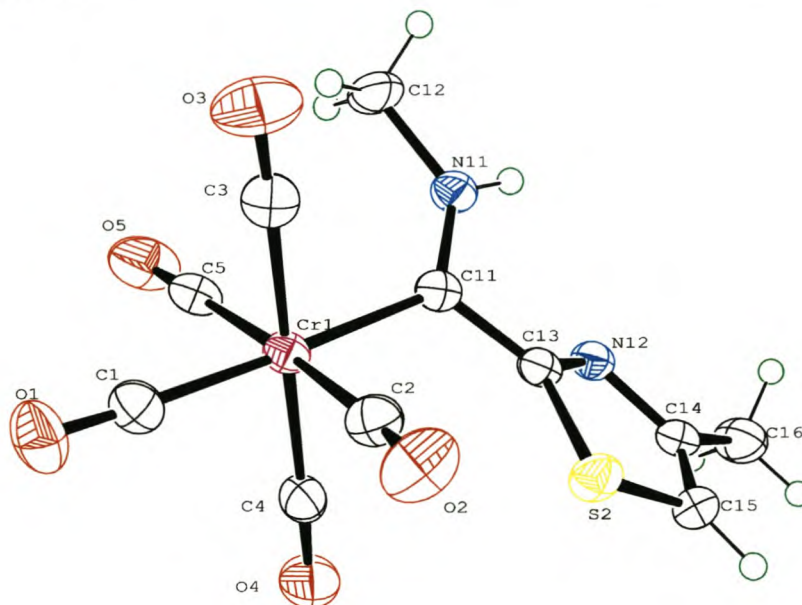
¹ K. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kriessl, U. Schubert en K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1983, p. 75

² B. Denise, R. Gourmont en A. Parlier, *J. Organomet. Chem.*, 1989, 377, 89

‘n Waarneming wat gewoonlik vanaf die struktuur van karbeenkomplesse gemaak word is die korter bindingslengte van die karboniel-metaalbinding *trans* tot die karbeengroep relatief tot die gemiddelde *cis* bindingslengtes.³ Dit kan toegeskryf word aan die kompetisie tussen twee ligande *trans* tot mekaar vir π -elektrondigtheid vanaf dieselfde d-orbitale van die metaal. Die karbonielligand is ‘n beter π -akseptor as die karbeeneenheid, gevolglik ontvang die *trans* karbonielligand meer π -elektron-digtheid en het die M-(CO)_{trans}-binding ‘n hoër mate van dubbelbindingkarakter.

3.2.1 Molekulêre struktuur van (CO)₅Cr=C{ $\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}$ }NH(Me) (5)

Die molekulêre struktuur van kompleks 5 word in Figuur 3.1 getoon en geselekteerde bindingslengtes en hoeke verskyn in Tabel 3.1. Dit is die eerste molekulêre struktuurbevestiging wat uitgevoer is op ‘n Fischer-tipe karbeenkomples wat ‘n tiasolielgroep dra.



Figuur 3.1 Ortep diagram van kompleks 5

³ K. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kriessl, U. Schubert, K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1983, p. 78

Twee isomere is moontlik vir aminokarbeenkomplekse met verskillende R groepe op die stikstofatoom weens beperkte rotasie om die C_{karbeen}-N-binding.⁴ Die molekulêre struktuur toon dat die Z-isomeer, uitgekristalliseer het. Die M(CO)₅-eenheid kom aan dieselfde kant van die dubbelbinding voor as die metielgroep. Kristalstrukture van die Z-isomeer van aminokarbeenkomplekse word meer dikwels as dié van die E-isomeer gerapporteer.

Tabel 3.1 Geselekteerde bindingslengtes en hoeke van kompleks 5

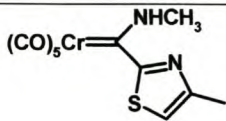
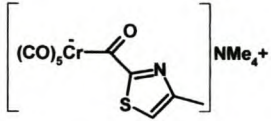
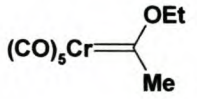
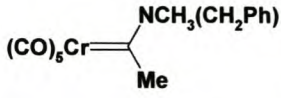
Bindingslengte/ Å		Bindingshoeke/ °	
Cr-C1	1.876(2)	Cr-C11-N11	129.17(17)
Cr-C2	1.893(3)	C11-Cr1-C3	91.53(9)
Cr-C3	1.896(2)	C5-Cr1-C3	92.25(10)
Cr-C4	1.900(2)	C1-Cr1-C3	88.01(11)
Cr-C5	1.916(3)	C4-Cr1-C11	89.18(9)
Cr-C11	2.100(2)	C4-Cr1-C5	89.15(10)
N11-C11	1.310(3)	C4-Cr1-C2	91.37(10)
C13-C11	1.494(3)	C4-Cr1-C1	91.32(10)
N11-C12	1.464(3)	C11-N11-C12	128.3(2)
C13-N12	1.318(3)	C11-N11-H11	121.5(16)
N12-C14	1.377(3)	C12-N11-H11	110.0(16)

Die karbeeneenheid en die vyf karbonielligande vorm 'n oktaëdriese konfigurasie rondom die sentrale chroomatoom. Die C11-, Cr-, N11- en C13-atome is planêr soos verwag word weens die sp²-karakter van die karbeenkoolstofatoom (C11). Die metaal-karbonielbinding *trans* tot die karbeenkoolstof {Cr-C1, 1.876(2) Å} is 0.025(4) Å korter as die gemiddelde *cis* metaal-karbonielbindingslengte {1.901(3) Å}.

⁴ K. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kriessl, U. Schubert, K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1983, p. 79

Die N-C_{karbeen}-bindingslengte {1.310(3) Å} is relatief kort indien dit vergelyk word met die C12-N11-binding van 1.464(3) Å. Die binding moet dus 'n betekenisvolle mate van dubbelbindingkarakter besit. Hierdie afstand is soortgelyk aan die C_{karbeen}-N-bindingslengtes van gerapporteerde aminokarbeenkomplekse van chroom (Tabel 3.2).

Tabel 3.2 Vergelyking van die bindingslengtes van kompleks **5** met ander Fischer-tipe karbeenkomplekse

Kompleks	Binding	Lengte Å	Verwysing
	Cr-C _{karbeen}	2.100(2)	
	C _{karbeen} -N	1.310(3)	
	Cr-C _{karbeen}	2.102(2)	5
	C _{karbeen} -O	1.241(2)	
	Cr-C _{karbeen}	2.053(1)	6
	C _{karbeen} -O	1.314(1)	
	Cr-C _{karbeen}	2.135(2)	7
	C _{karbeen} -N	1.309(2)	

Die Cr-C_{karbeen}-afstand van 2.100(2) Å is nie betekenisvol korter as die 2.102(2) Å wat waargeneem is vir 'n anioniese Fischer-tipe tiasolielkarbeenkompleks nie.⁸ Gerapporteerde waardes vir hierdie binding in metoksi- en aminokarbeenkomplekse van chroom is ongeveer 2.053(1) Å en 2.135(2) Å onderskeidelik. Die bindingslengtes wat waargeneem is in kompleks **5**, bevestig dat struktuur **iii** in Skema 3.1 die belangrikste bydraende struktuur ook vir hierdie tipe aminokarbeenkomplekse is.

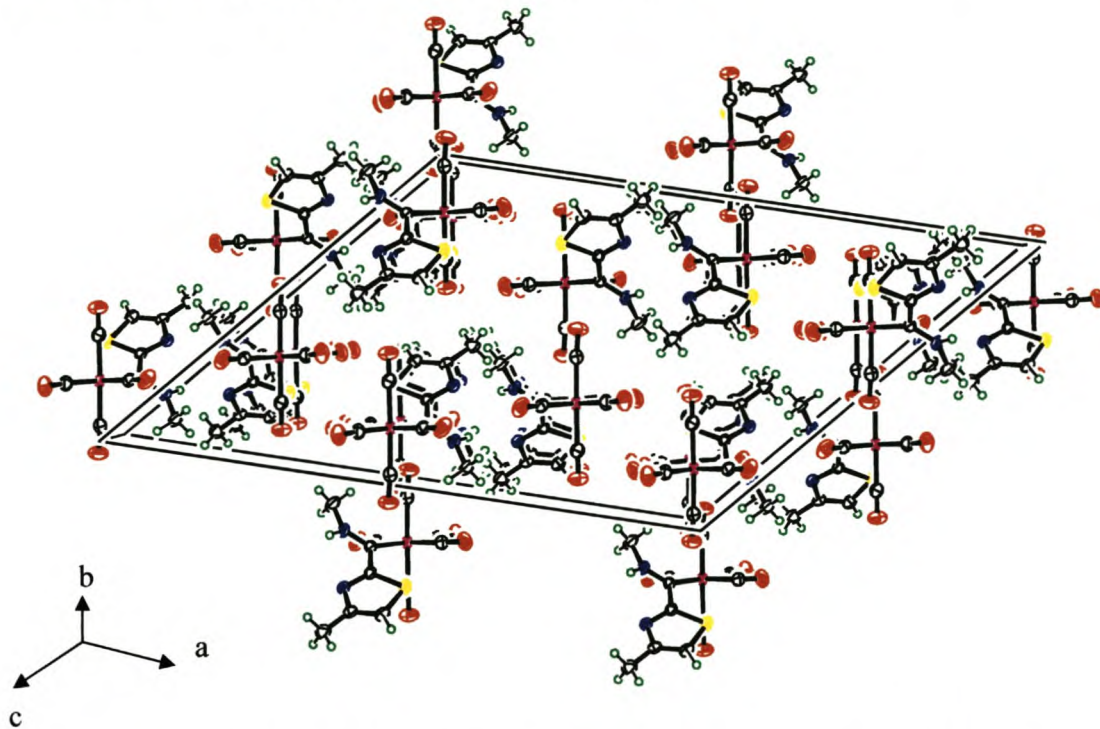
⁵ M. du Toit, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosh, 2003, pp. 36-38

⁶ K. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kriessl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1983, p. 94

⁷ B. Denise, R. Gourmont en A. Parlier, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **377**, 89

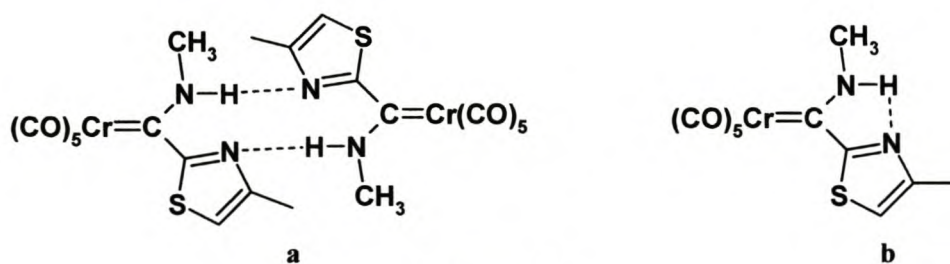
⁸ M. du Toit, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosh, 2003, pp. 34-36

Die molekulêre pakking van kompleks 5 langs die b-as in die eenheidsel (Figuur 3.2) toon dat dimere van aminokarbeenkpleksmolekule langs die b-as in lae gestapel is sodat die tiasoolringe parallel aan mekaar voorkom.



Figuur 3.2 Pakking van kompleks 5 langs die b-as in die eenheidsel

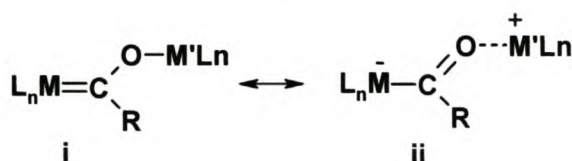
Intermolekulêre waterstofbindings (2.24 Å) kom voor tussen 'n stikstofatoom van 'n tiasoolring en 'n amien-waterstofatoom van 'n tweede molekule (Skema 3.2a). Swak intramolekulêre interaksies (2.38 Å) bestaan ook tussen die waterstofatoom van 'n amiengroep en die stikstofatoom van 'n tiasoolring in dieselfde molekule (Skema 3.2b).



Skema 3.2

3.3 Molekulêre strukture van metaaloksikarbeenkomplekse

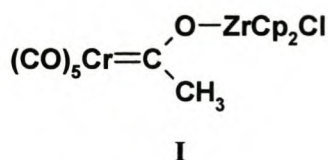
Voorgestelde resonansvorme vir metaaloksikarbeenkomplekse, $[(\text{CO})_5\text{MC}(\text{R})\text{OML}_n]$, word in Skema 3.3 getoon.⁹ Die anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse kan as monodentate en selfs bidentate ligande (as R 'n geskikte donorgroep bevat) optree aan byvoorbeeld zirkonoseen en titanoseenkomplekse.¹⁰



Skema 3.3

3.3.1 Struktuur van 'n metaaloksikarbeenkompleks waarin 'n anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks as monodentate ligand optree

Onlangse strukturebepalings in ons laboratorium het getoon dat die Cr-C_{karbeen}-bindingslengte in die metaaloksikarbeenkompleks (I) in Skema 3.4, 2.052(5) Å is. Die lengte is soortgelyk aan dié van ooreenstemmende alkoksikarbeenkomplekse {2.053(1) Å}.¹⁰ Die C_{karbeen}-O-bindingslengte {1.268(6) Å} in die kompleks is egter korter as die ooreenstemmende bindingslengte in die alkoksikarbeenkompleks {1.312(1) Å}. Hierdie lengtes dui daarop dat die asielresonansvorm (ii) in Skema 3.3 van belang is vir hierdie kompleks. 'n *Trans*-invloed is ter sake in hierdie kompleks en die karboniel-metaalbinding *trans* tot die karbeengroep {1.867(6) Å} is betekenisvol korter as die gemiddelde *cis* bindingslengte {1.894(7) Å}.



Skema 3.4

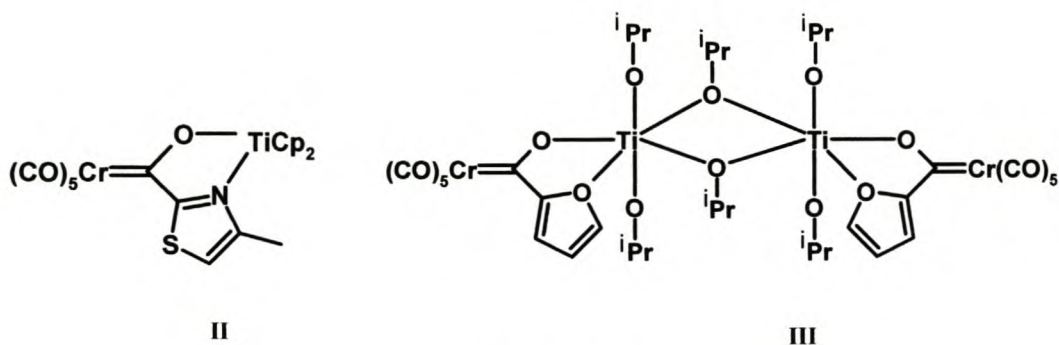
⁹ M. Sabat, M. F. Gross en M. G. Finn, *Organometallics*, 1992, **11**, 745

¹⁰ L. van Niekerk, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2000, p. 45

3.3.2 Struktuur van 'n metaaloksikarbeenkompleks waarin 'n anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks as bidentate ligand optree

Die molekulêre struktuur van kompleks **II** in Skema 3.5 is voorheen bepaal.¹¹ In hierdie kompleks tree die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks as 'n bidentate ligand op en koördinasie vind plaas vanaf die suurstofatoom en die stikstofatoom in die tiasoolring om sodoende 'n vyflichelaat met 'n ander organometaalfragment te vorm. Die Cr-C_{karbeen}-bindingslengte in hierdie kompleks is 2.067(2) Å en die C_{karbeen}-O-bindingslengte is 1.265(3) Å. Dit dui soos in die bogenoemde kompleks, op 'n mate van dubbelbindingkarakter in die C-O-binding en dus die asielresonansvorm (ii). Die *trans*-invloed van die karbeenligand lei nie in hierdie kompleks tot betekenisvolle verskille in *cis* en *trans* M-CO-bindingslengtes nie.

Die Cr-C_{karbeen}-bindingslengte in kompleks **III**, waarin die tweede donoraatoom nie met die karbeenkompleks resoneer nie, is 2.046(8) Å en die C_{karbeen}-O-bindingslengte 1.290(9) Å.¹² Hierdie waardes toon aan dat resonansvorm i (Skema 3.3) ook nodig is om die binding in komplekse soos **III** te beskryf.



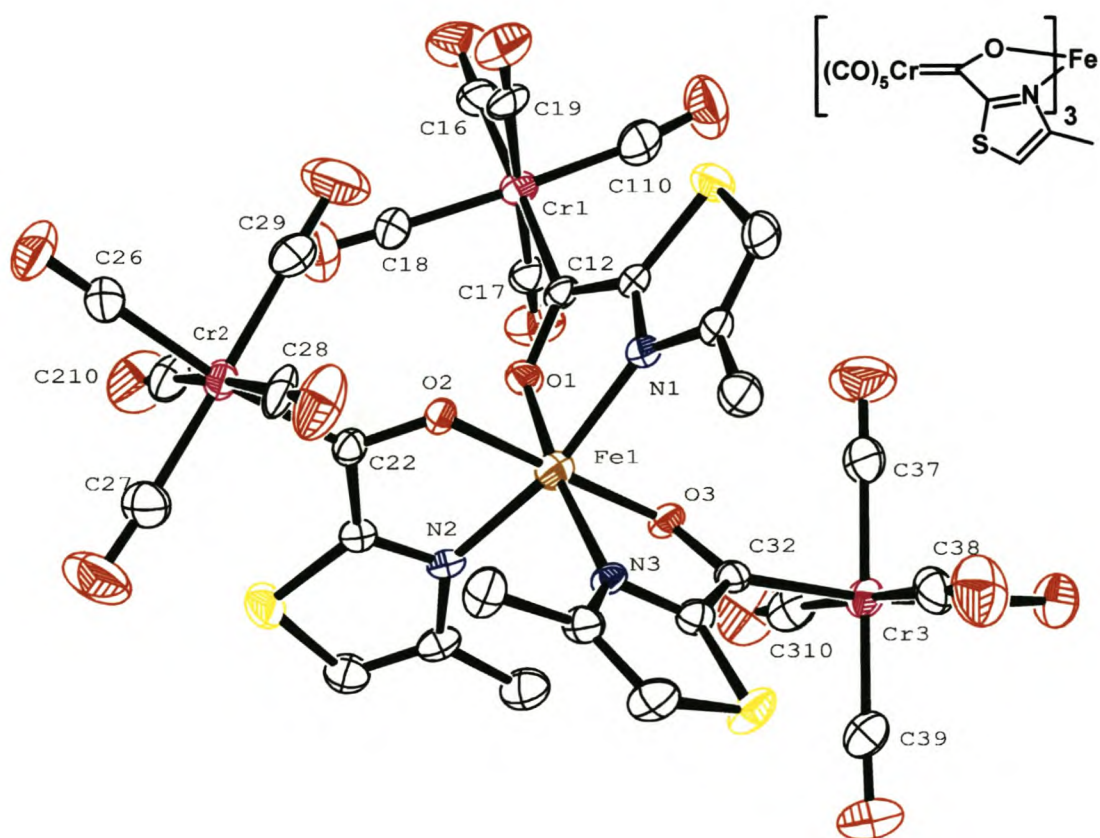
Skema 3.5

¹¹ L. van Niekerk, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2000, p. 67

¹² M. Sabat, M. F. Gross en M. G. Finn, *Organometallics*, 1992, **11**, 745

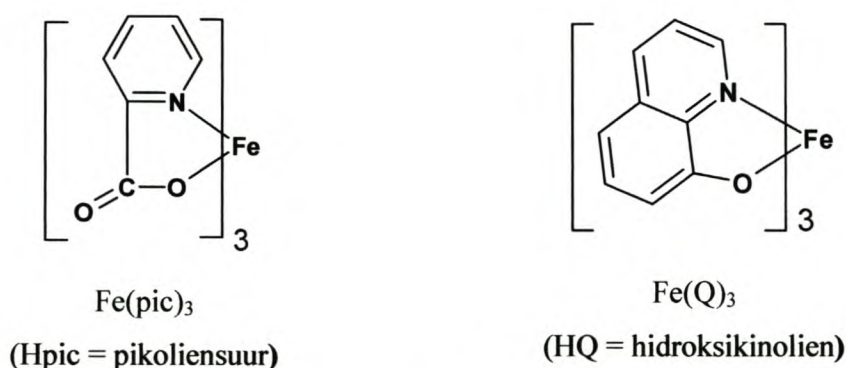
3.3.3 Molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_3\text{Fe}(\text{III})$ **6**

Die molekulêre struktuur van kompleks **6** word in Figuur 3.3 getoon. In die kompleks het die ysteratoom 'n versteurde oktaëdriese koördinasiegeometrie. Die ligande bind deur stikstof- en suurstofatome aan die sentrale ysteratoom om vyflichelaatringe te vorm. Die ysteratoom word in die meridionale vorm omring deur drie stikstof en drie suurstofatome afkomstig van drie bidentate ligande. Hierdie ligande is self oktaëdries gekoördineerde komplekse waarin 'n chroomatoom voorkom as die sentrale metaal wat omring word deur vyf karbonielligande en 'n karbeeneenheid. Dichlorometaan molekule kom voor in die kristalstruktuur.



Figuur 3.3 Ortep diagram van kompleks **6**

Die drie Fe-O-bindingslengtes in die kompleks is 1.956(3) Å, 1.962(3) Å en 1.964(3) Å onderskeidelik - almal korter as die twee lang bindings in die soortgelyke kompleks Fe(pic)_3 {1.948(4) Å, 1.971(4) Å en 1.972(4) Å}. Die drie Fe-N-bindingslengtes in kompleks **6** {2.060(4) Å, 2.061(4) Å en 2.067(4) Å} is ook beduidend korter is as die ooreenstemmende bindings in Fe(pic)_3 . In dié verbinding is die lengtes 2.126(4) Å, 2.128(4) Å en 2.150(5) Å. Die gemiddelde bythoek van die vyflicdchelaatringe in kompleks **6** is $79.9(2)^\circ$ terwyl dit in Fe(pic)_3 'n vergelykbare $79.0(2)^\circ$ is.



Skema 3.6

Tabel 3.3 toon die enkele waargenome bindingslengtes en hoeke van kompleks **6** en gerapporteerde waardes vir soortgelyke komplekse (Skema 3.6). Dit is duidelik dat kompleks **6** 'n meer simmetriese oktaëdriese geometrie rondom die sentrale ysteratoom het as die ander twee komplekse. 'n Afwyking van 'n perfekte oktaëdriese geometrie kom wel voor in kompleks **6** weens die vorming van die chelaatringe. Die mate van afwyking blyk duidelik uit die hoeke O2-Fe-O3 (179°) en O2-Fe-N3 (100°) in Figuur 3.3 wat betekenisvol verskil. Geselekteerde bindingslengtes en hoeke van kompleks **6** word in Tabel 3.4 getoon.

Tabel 3.3 Geselekteerde bindingslengtes en hoeke van kompleks **6** en vergelykbare komplekse

Kompleks	Fe-O Å	Fe-N Å	Gem. bythoek °	Verwysing
6	1.956(3)	2.060(4)	79.9(2)	
	1.962(3)	2.061(4)		
	1.964(3)	2.067(4)		
Fe(pic)₃	1.948(4)	2.126(4)	79.0(2)	13
	1.971(4)	2.128(4)		
	1.972(4)	2.150(5)		
Fe(Q)₃	1.936*	2.172*	79.2*	14
	1.957*	2.160*		
	1.995*	2.125*		

* standaardafwyking nie beskikbaar nie

In die Fischer-tipe karbeenkomplesligand word die *trans*-invloed van die karbeengroep nie waargeneem in die M-CO-bindingslengtes nie. Die Cr-C_{karbeen}-bindingslengtes is 2.044(5) Å, 2.023(5) Å en 2.016(5) Å. Die C_{karbeen}-O-bindingslengtes is prakties ewe lank {1.286(6) Å, 1.284(6) Å en 1.292(6) Å}. Hierdie onderskeidelik effens korter en effens langer waardes as in kompleks **I**, dui daarop dat die asielresonansvorm (ii) minder belangrik in hierdie kompleks is as in die bogenoemde titaankompleks (**I**) met dieselfde bidentate karbeenkomplesligand. Resonansvorm i dra dus meer by om die binding in kompleks **6** te beskryf.

'n Klein versteuring kom voor in die oktaëdriese geometrie rondom die sentrale chroomatoom in die karbeenkomplesligand weens steriese hindering veroorsaak deur die tiasoolring. Die hoeke C27-Cr2-C22 en C210-Cr2-C22 word so beïnvloed en is groter as 90°.

¹³ S. Kiani, A. Tapper, R. J. Staples en P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7503

¹⁴ L. Pech, Y. Bankovsky, A. Kemme en J. Lejejs, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1997, **53**, 1043

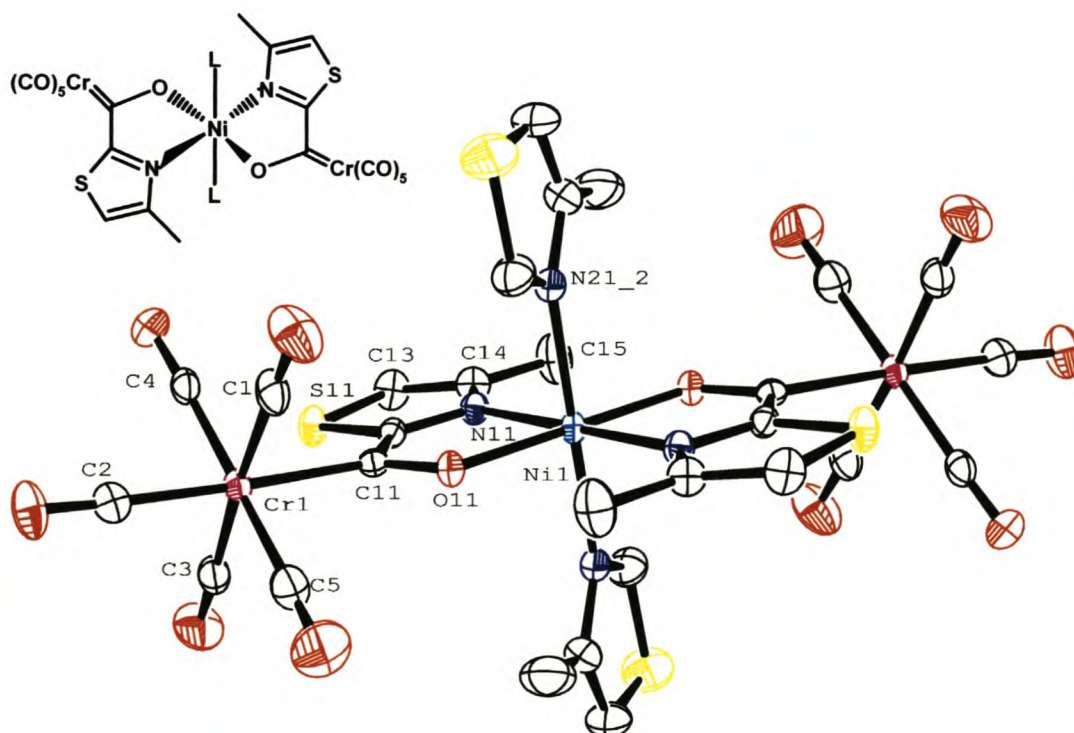
Tabel 3.4 Geselekteerde bindingslengtes en hoeke van kompleks 6

Bindingslengte/ Å		Bindingshoeke/ °	
C12-O1	1.286(6)	O1-Fe-N1	80.43(16)
C12-Cr1	2.044(5)	O2-Fe-N2	80.11(16)
C16-Cr1	1.889(6)	O3-Fe-N3	79.40(16)
C17-Cr1	1.903(7)	C11-C12-O1	109.7(4)
C18-Cr1	1.905(7)	C21-C22-O2	108.2(4)
C19-Cr1	1.879(6)	C31-C32-O3	109.0(4)
C110-Cr1	1.905(7)	C26-Cr2-C22	172.6(2)
C22-O2	1.292(6)	C27-Cr2-C22	95.4(2)
C22-Cr2	2.016(5)	C28-Cr2-C22	85.2(2)
C26-Cr2	1.904(6)	C29-Cr2-C22	85.3(2)
C27-Cr2	1.891(7)	C210-Cr2-C22	91.9(2)
C28-Cr2	1.908(7)	C36-Cr3-C32	173.0(2)
C29-Cr2	1.902(7)	C37-Cr3-C32	83.7(2)
C210-Cr2	1.887(6)	C38-Cr3-C32	92.0(2)
C32-O3	1.284(6)	C39-Cr3-C32	95.3(2)
C32-Cr3	2.023(5)	C310-Cr3-C32	84.5(2)
C36-Cr3	1.905(7)	C16-Cr1-C12	178.3(2)
C37-Cr3	1.918(8)	C17-Cr1-C12	88.1(2)
C38-Cr3	1.889(7)	C18-Cr1-C12	88.1(2)
C39-Cr3	1.886(7)	C19-Cr1-C12	88.7(2)
C310-Cr3	1.921(8)	C110-Cr1-C12	96.5(2)
Fe-O1	1.964(3)	O2-Fe-O3	179.03(15)
Fe-O2	1.956 (3)	O2-Fe-O1	88.64(15)
Fe-O3	1.962(3)	O2-Fe-N3	100.32(15)
Fe-N1	2.061(4)	O2-Fe-N1	90.58(15)
Fe-N2	2.060(4)	O1-Fe-N3	170.98(16)
Fe-N3	2.067(4)	N2-Fe-N1	168.13(17)

3.3.4 Molekulêre struktuur van

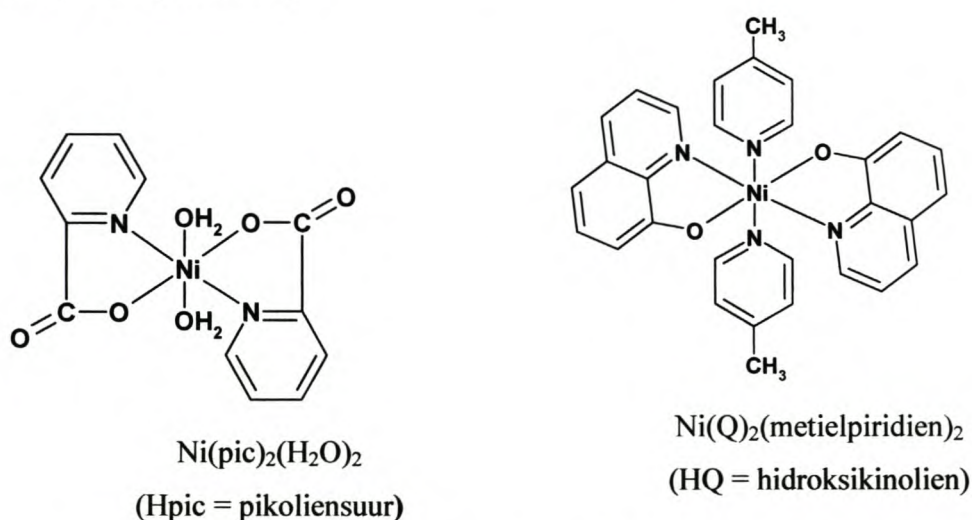


Die molekulêre struktuur van kompleks 7 word in Figuur 3.4 getoon. Kompleks 7 het 'n sentrosimmetriese struktuur. Koördinasie rondom die sentrale nikkelatoom kan beskryf word as versteurd oktaëdries. Die aksiale posisies word beset deur 4-metieltiasool ligande wat bind deur die imien-stikstofatoom in die tiasoolring. Twee karbeenkompleksligande kom voor in die ekwatoriale vlak en bind deur stikstof- en suurstofatome aan die sentrale nikkelatoom om vyflidringe te vorm. Die stikstofatome in hierdie chelaatringe is in die *trans*-posisie tot mekaar - waarskynlik om afstoting tussen die metielgroepe van die tiasoolielgroepe te beperk. In die karbeengroep kom 'n chroomatoom voor wat soos tevore oktaëdries gekoördineer word deur vyf karbonielligande en die karbeeneenheid.



Figuur 3.4 Ortep diagram van kompleks 7

Die Ni-N-bindingslengtes van die ekwatoriale ligande is 2.099(2) Å en dié van die aksiale ligande is 2.173(2) Å. Die Ni-O-bindingslengte in kompleks **7** is 2.051(2) Å. Vir die vergelykbare monokernige kompleks, Ni(Q)₂(metielpiridien)₂ (HQ = hidroksikinolien), is die waardes vir hierdie bindingslengtes effens korter {2.061(6) Å, 2.122(4) Å en 2.044(5) Å}. Die bythoek van die vyflidring in kompleks **7** is 79.2(1)°. In Ni(Q)₂(metielpiridien)₂ is die bythoek 81.4(2)°. Tabel 3.5 bevat die waargenome bindingslengtes en hoeke van kompleks **7** en gerapporteerde waardes vir vergelykbare komplekse (Skema 3.7).



Skema 3.7

Tabel 3.5 Geselekteerde bindingslengtes van komplekse **7** en ander N[^]O-chelate

Kompleks	Ni-O _{ekwatoriaal} Å	Ni-N _{ekwatoriaal} Å	N-X _{aksiaal} Å	Bythoek °	Verwysing
7	2.051(2)	2.099(2)	2.173(2)	79.2(1)	
8	2.056(2)	2.073(2)	2.056(2)	79.1(1)	
Ni(Q) ₂ (metielpiridien) ₂	2.044(5)	2.061(6)	2.122(4)	81.4(2)	15
Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂	2.053(7)	2.068(10)	2.100(11)	80.4(4)	16

¹⁵ R. Xiong, J. Zou, X. You en Q. Wu, *Transition Met. Chem.*, 1995, **20**, 498

¹⁶ H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 1972, **28**, 816

‘n Mate van distorsie vanaf ‘n perfekte oktaëdriese koördinasie is teenwoordig in kompleks 7. Die hoeke O11-Ni-N21 en N11-Ni-N21 is groter as 90° .

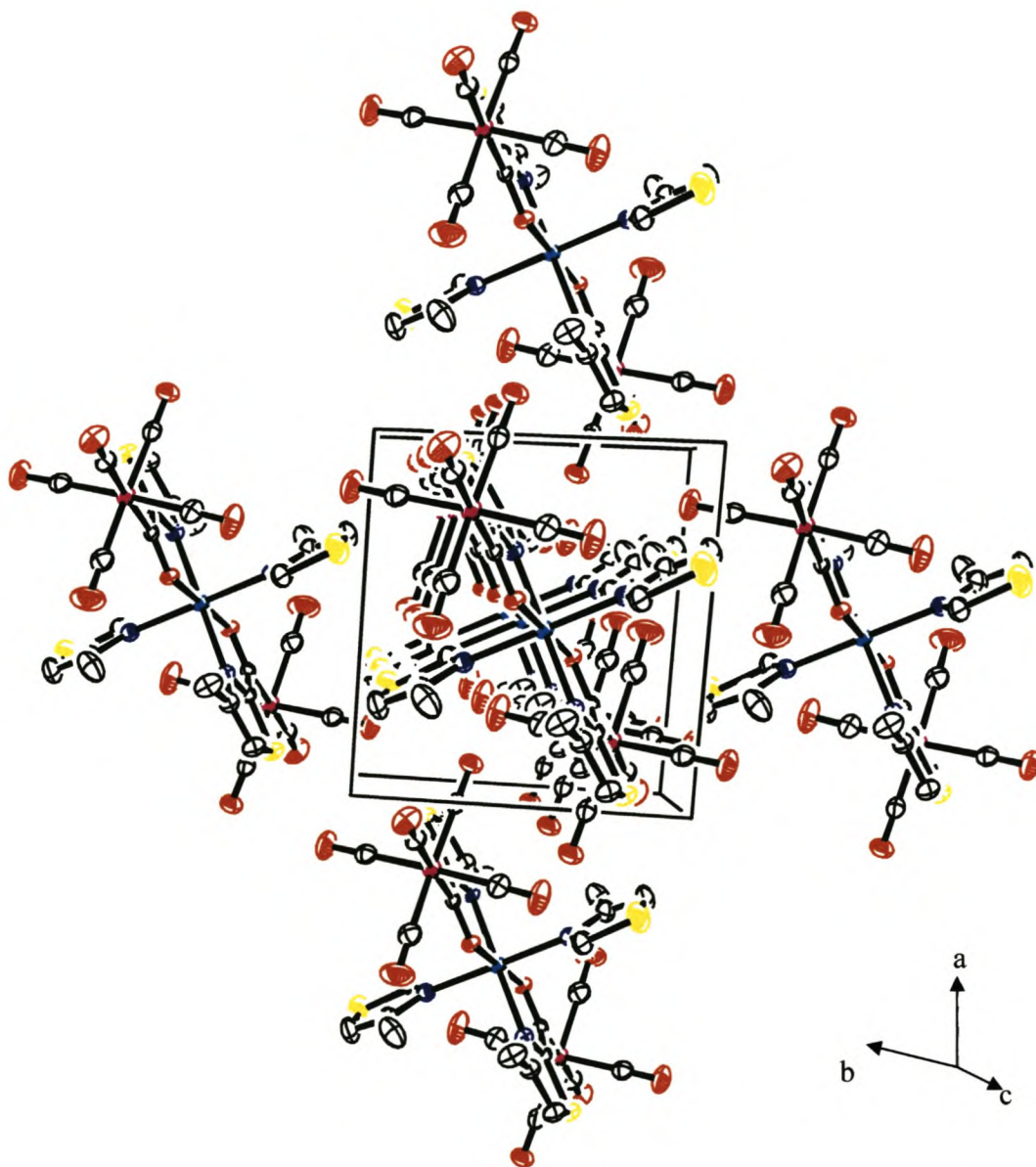
In die Fischer-tipe karbeenkompleksligand is die metaal-karbonielbinding *trans* tot die karbeenkoolstof {Cr-C2 = 1.866(2) Å} 0.033(4) Å korter as die gemiddelde *cis* metaal-karbonielbindingslengte {1.899(3) Å}. Die Cr-C_{karbeen}-bindingslengte {2.080(2) Å} is langer as in kompleks II {2.067(2) Å} terwyl die C_{karbeen}-O-bindingslengte {1.261(2) Å} soortgelyk is aan die ooreenstemmende binding in kompleks II {1.265(3) Å}. Hierdie waardes dui daarop dat die asielresonansvorm (ii) ook belangrik is in kompleks 7. Geselekteerde bindingslengtes en hoeke van kompleks 7 is saamgevat in Tabel 3.6.

‘n Afwyking van ‘n perfekte oktaëdriese struktuur rondom die chroomatoom kom voor weens ruimtelike redes. Die ruimtelike behoeftes van die tiasoolgroep veroorsaak dat die hoek C11-Cr-C4 (93°) groter is as 90° .

Tabel 3.6 Geselekteerde bindingslengtes en hoeke van kompleks 7

Bindingslengte/ Å		Bindingshoeke/ °	
Cr-C1	1.895(3)	O11-C11-C12	110.5(2)
Cr-C2	1.866(2)	C11-Cr-C4	93.0(1)
Cr-C3	1.902(3)	C11-Cr-C1	85.2(1)
Cr-C4	1.894(3)	C11-Cr-C2	177.3(1)
Cr-C5	1.905(3)	C11-Cr-C3	90.8(1)
Cr-C11	2.080(2)	C11-Cr-C5	88.8(1)
O11-C11	1.261(2)	C5-Cr-C1	88.5(1)
C12-C11	1.506(3)	C4-Cr-C1	88.8(1)
C12-N11	1.325(3)	C3-Cr-C5	90.4(1)
N11-Ni	2.099(2)	O11-Ni-N11	79.2(1)
N21-Ni	2.173(2)	O11-Ni-N21	92.9(1)
O11-Ni	2.051(2)	N11-Ni-N21	92.7(1)

Die pakking van **7** in die kristallyne toestand (Figuur 3.5) behels lae van die komplekse waarin die ekwatoriale ligandvlakke parallel voorkom.

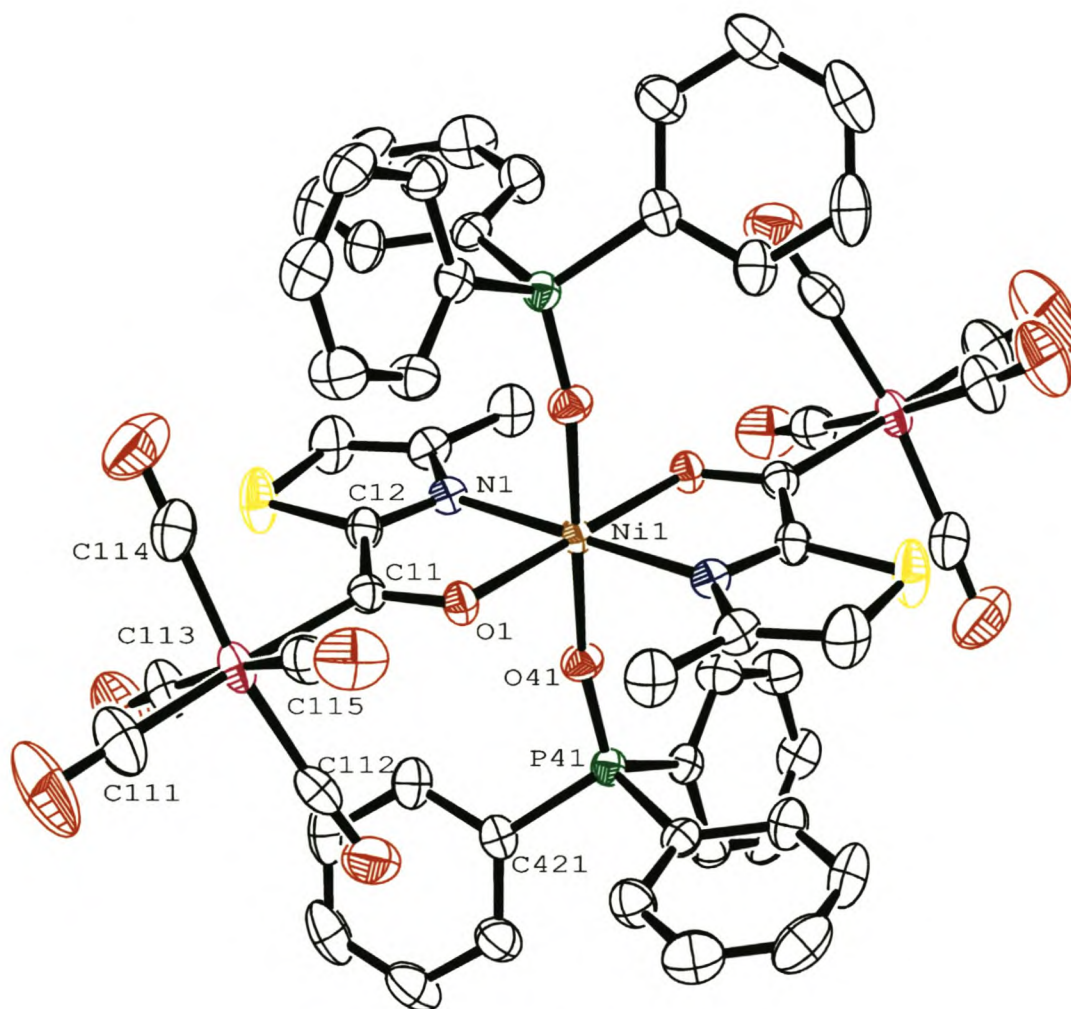


Figuur 3.5 Pakkingsdiagram vir kompleks **7** in die eenheidsel langs die c-as

3.3.5 Molekulêre struktuur van



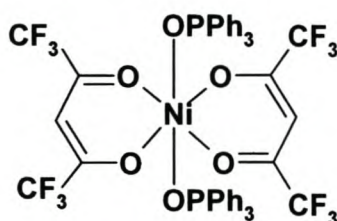
Kompleks **8** kan met kompleks **7** vergelyk word. Hierin word die aksiale posisies in die oktaëdriese konfigurasie beset deur OPPh_3 ligande terwyl twee Fischer-tipe karbeenkompleksligande in die ekwatoriale vlak voorkom met die stikstofatome weereens *trans* tot mekaar. Die molekulêre struktuur van kompleks **8** word in Figuur 3.6 getoon.



Figuur 3.6 Ortep diagram van kompleks **8**

Die ekwatoriale Ni-O- en Ni-N-bindingslengtes van kompleks **8** is 2.056(1) Å en 2.073(1) Å onderskeidelik. Die N-O-bindingslengte is soortgelyk aan dié van kompleks **7** terwyl die Ni-N-bindingslengte 0.026(2) Å korter is. Die aksiale Ni-O-bindingslengte in kompleks **8** is dieselfde as vir die ekwatoriale Ni-OP-afstand.

Vergelykbare komplekse met N[^]O-donorgroepe en OPPh₃-ligande is nie beskikbaar in die literatuur nie. 'n Nikkelkompleks met aksiale OPPh₃-ligande kom wel voor met asetielasetonato-tipe ligande in die ekwatoriale vlak (Skema 3.8).¹⁷



Skema 3.8

In hierdie kompleks is die Ni-O-P binding (157°) gebuig soos in kompleks **8** (154°). Die Ni-OP afstand is prakties dieselfde in hierdie twee komplekse.

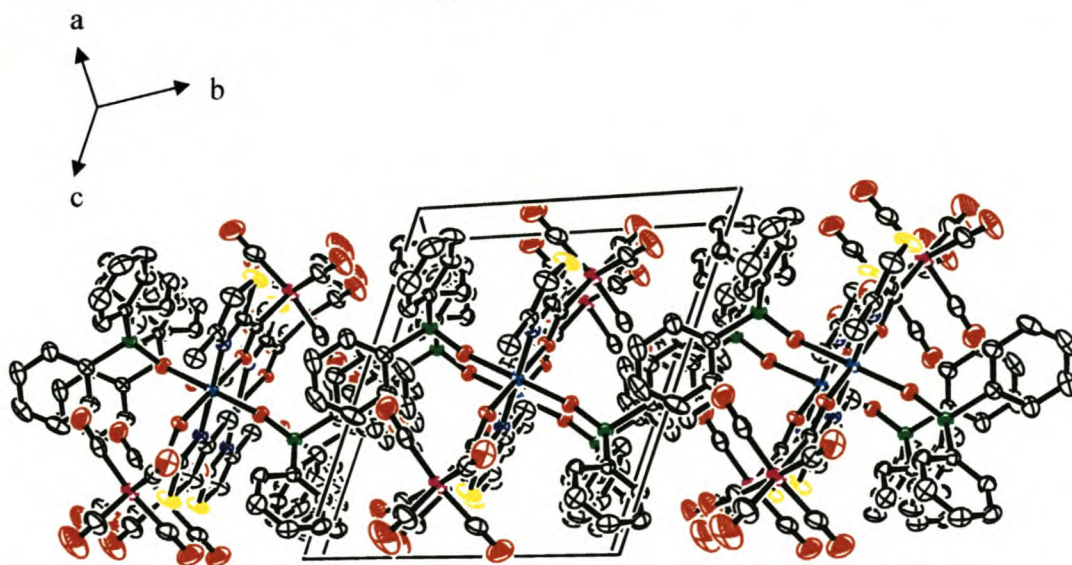
Die Cr-C_{karbeen}-bindingslengte {2.082(2) Å} en die C_{karbeen}-O-bindingslengte {1.260(2) Å} in kompleks **8** verskil min van die ooreenstemmende binding in kompleks **7**. Die karboniel-metaalbinding *trans* tot die karbeengroep {1.868(2) Å} is 0.021 Å korter as die gemiddelde *cis* bindingslengte {1.889(3) Å}. Geselekteerde bindingslengtes en hoeke van kompleks **8** word in Tabel 3.7 opgesom.

¹⁷ J. R. Polam en L. C. Porter, *Acta Crystallogr.*, Sect. C, 1992, **48**, 176

Tabel 3.7 Geselekteerde bindingslengtes en hoeke van kompleks **8**

Bindingslengte/ Å		Bindingshoeke/ °	
C11-O1	1.260(2)	C12-C11-O1	110.3(2)
C11-Cr	2.081(2)	O1-Ni-N1	79.1(1)
C111-Cr	1.868(2)	C11-Cr-C112	82.0(1)
C112-Cr	1.890(3)	C11-Cr-C114	88.9(1)
C113-Cr	1.886(2)	C11-Cr-C115	88.7(1)
C114-Cr	1.891(3)	C11-Cr-C113	95.7(1)
C115-Cr	1.889(2)	C111-Cr-C112	95.5(1)
Ni-N1	2.073(2)	O1-Ni-O41	88.7(1)
Ni-O1	2.056(2)	Ni-O41-P41	154.8(1)
Ni-O41	2.056(2)	O41-P41-C421	110.7(1)

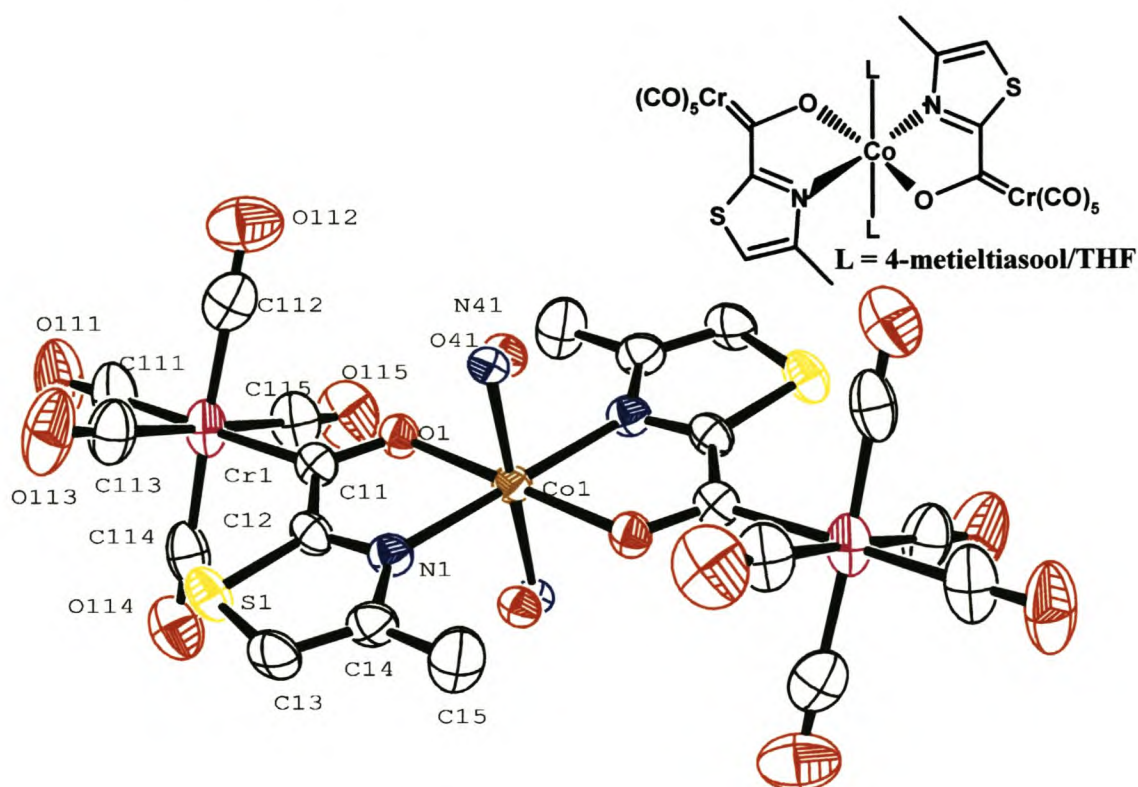
Figuur 3.7 toon die pakking van kompleks **8** langs die a-as in die eenheidsel. Molekule van kompleks **8** is in lae gepak sodat die ekwatoriale vlakke waarin die chelaatringe voorkom, parallel aan mekaar is. π -Interaksie (3.31 Å) kom voor tussen die fenielgroepe van die aksiale ligande van aaneenliggende molekule.

**Figuur 3.7** Pakkingsdiagram vir kompleks **8** in die eenheidsel langs die a-as

3.3.6 Molekulêre struktuur van

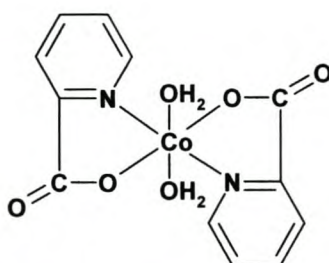


Die aksiale ligande in die molekulêre struktuur van kompleks 9 (Figuur 3.8) is weggelaat en slegs die donoratome geskets. In die kompleks word die sentrale kobaltatoom oktaëdries omring deur ligande. Konstitusionele wanorde kom voor in die struktuur. Die aksiale posisies word beset deur 4-metieltiasool molekule wat deur die stikstofatoom in die tiasoolring bind of deur THF molekule wat deur 'n suurstofatoom koördineer (50% besetting van THF/4-metieltiasool). Twee karbeenkompleksligande kom weer in die ekwatoriale vlak voor. Hierdie ligande bind soos tevore vir nikkelkomplekse beskryf deur stikstof- en suurstofatome aan die sentrale kobaltatoom om vyflidringe te vorm met die stikstofatome *trans* t.o.v. mekaar.



Figuur 3.8 Ortep diagram van kompleks 9

Die Co-N- en Co-O-bindingslengtes van die ekwatoriale ligande is 2.122(3) Å en 2.069(2) Å onderskeidelik. Die aksiale bindingslengtes is 2.15(2) Å vir die Co-N-binding en 2.169(18) Å vir die Co-O-binding. Vir die vergelykbare kompleks $\text{Co(pic)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Skema 3.9), is die waardes vir die ekwatoriale Co-N-bindingslengtes {2.14(1) Å} effens langer. Die ekwatoriale Co-O-bindings in hierdie kompleks is 2.06(1) Å en is soortgelyk aan dié van kompleks 9. Die bythoek van die vyflidchelaatring in kompleks 9 is 77.7(1)° en in $\text{Co(pic)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ is dit 78.7(5)°.



$\text{Co(pic)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Hpic = pikoliensuur)

Skema 3.9

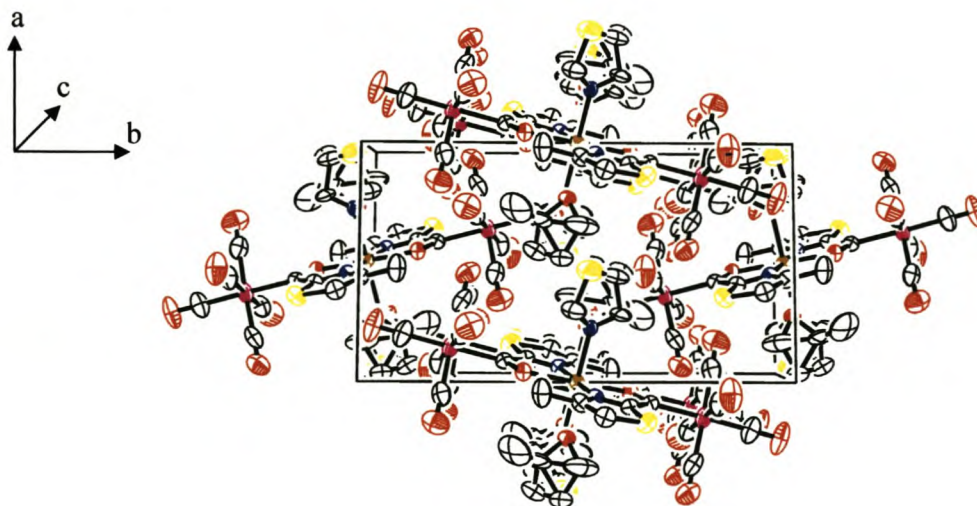
'n Mate van distorsie vanaf 'n perfekte oktaëdriese koördinasie is teenwoordig in kompleks 9. Die hoeke O1-Co-N41 (89°) en N1-Co-N41 (92°) wyk af van 90°.

Die bindingslengtes in die karbeenkopleksligande verskil min van dié in die nikkelleks, 7. Weereens is die metaal-karbonielbinding *trans* tot die karbeenkoolstof {Cr-C111 = 1.871(4) Å} 0.029 Å korter as die gemiddelde *cis* metaal-karbonielbindingslengtes {1.900(5) Å}. Die afwyking vanaf 'n ideale oktaëdriese struktuur rondom die chroomatoom in die karbeengroep is tevore bespreek. Dit kom weer voor. Geselekteerde bindingslengtes en hoeke van kompleks 9 word in Tabel 3.8 saamgevat.

Tabel 3.8 Geselekteerde bindingslengtes en hoeke van kompleks 9

Bindingslengte/ Å		Bindingshoeke/ °	
Cr-C111	1.871(4)	C12-C11-O1	110.5(3)
Cr-C112	1.907(6)	C11-Cr-C111	177.5(2)
Cr-C113	1.886(4)	C11-Cr-C112	87.9(2)
Cr-C114	1.895(6)	C11-Cr-C113	95.0(2)
Cr-C115	1.903(4)	C11-Cr-C114	89.5(2)
O1-C11	1.261(4)	C11-Cr-C115	85.3(2)
Cr1-C11	2.078(3)	O1-Co-N41	89.1(6)
Co-O1	2.069(2)	N1-Co-N41	92.0(6)
Co-N1	2.122(3)	O1-Co-O41	87.9(5)
Co-N41	2.150(20)	N1-Co-O41	92.7(4)
Co-O41	2.169(18)	O1-Co-N1	77.7(1)

Figuur 3.9 toon die pakking van kompleks 9 langs die c-as in die eenheidsel. Molekule van kompleks 9 is in lae gepak met die chelaatringvlakke parallel aan mekaar en die aksiale ligande na mekaar gerig.

**Figuur 3.9** Pakkingsdiagram langs die c-as vir kompleks 9 in die eenheidsel

3.4. Samevatting van strukture van polikernige komplekse met anioniese Fischer-tipe karbeenkomplesligande

Die strukturele ondersoek het aangetoon dat anioniese Fischer-tipe karbeenkomplesse wel as bidentate ligande teenoor 'n tweede metaalsentrum kan optree mits 'n tweede donoratoom beskikbaar gestel word. Die N-M- en O-M-afstande is soortgelyk aan dié van ander komplekse met vyfleidchelaatringe.

Ter opsomming word die bindingslengtes in die Fischer-tipe karbeeneenheid van 'n verskeidenheid polikernige komplekse in Tabel 3.9 voorsien. Uit hierdie waardes is dit duidelik dat die tipe metaaleenheid waaraan die karbeenkomplesligand koördineer asook die wyse van koördinasie (mono- of bidentaats) veral die M-C_{karbeen}-afstande in die karbeenkomplesligand beïnvloed.

Tabel 3.9 Opsomming van die bindingslengtes in die karbeeneenheid

Kompleks	Cr-C _{karbeen} -afstand Å	C _{karbeen} -O-afstand Å
I	2.052(5)	1.268(6)
II	2.067(2)	1.265(3)
III	2.046(8)	1.290(9)
6	2.016(5), 2.023(5), 2.044(5)	1.284(6), 1.284(6), 1.292(6)
7	2.080(3)	1.261(2)
8	2.081(2)	1.261(2)
9	2.078(3)	1.261(4)

In verdere ondersoeke moet nog vasgestel word of veranderinge in die karbeenkomplesligand (sentrale metaal, ligande daaromheen en ook die tipe donoratome wat beskikbaar gestel word) die bindingseienskappe van sulke ligande teenoor 'n spesifieke kation beïnvloed en tot watter mate. Verder verdien die kwessie van selektiewe koördinasie ook nog aandag.

3.5 Eksperimenteel

Die kristaldata vir komplekse **5**, **6**, **7**, **8** en **9** is deur Dr. H. Su (Departement Chemie, Universiteit van Kaapstad) opgeneem en die kristal- en molekulêre struktuur is deur Dr. C. Esterhuysen (Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch) opgelos.

'n Kristal is op veselglas gemonteer en oorgedra na 'n NONIUS Kappa CCD-difraktometer. Monochromatiese Mo-K α -straling is gebruik vir die data-opname en die data is vir Lorentz- en polarisasie-effekte gekorrigeer. Die posisie van die swaarste atoom is deur 'n Patterson-sintese bepaal, waarna die posisies van die oorblywende atome vanuit 'n Fourierkaart bepaal is. Anisotropiese verplasingsparameters is vir alle atome behalwe die waterstowwe gebruik. Die waterstofatome is in berekende posisies geplaas.

Die rekenaarprogram SHELX-97 as deel van die WINGX-pakket, is vir alle struktuurbevestigings en verfynings van die atoomkoördinate gebruik. Figure is deur Ortep3 vir Windows gegenereer. In Tabele 3.10 tot 3.14 word die kristaldata en struktuurverfyningsparameters opgesom.

Tabel 3.10 Kristaldata vir kompleks 5

Empiriese formule	C ₁₁ H ₈ Cr N ₂ O ₅ S
Molêre massa	332.25
Temperatuur (K)	193(2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalsisteem, Ruimtegroep	Monoklinies, C2/c
Eenheidseldimensies	a = 25.2438(3) Å b = 7.9631(2) Å c = 18.5286(3) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 131.8530(10)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volume (Å ³)	2774.30(9)
Z	8
Digtheid(bereken) (g/cm ³)	1.591
Absorpsiekoëffisiënt (μ)	0.993
F(000)	1344
θ gebied van opname (°)	$3.23 \leq \theta \leq 27.00$
Indeksgebiede	$-32 \leq h \leq 32$ $-10 \leq k \leq 10$ $-23 \leq l \leq 23$
Refleksies opgeneem	11185
Onafhanklike refleksies	3023
Data/parameters	187
Akkuraatheid van passing	1.017
Finale R indeks [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0.0342, wR = 0.0716
R indekse (alle data)	R = 0.0621, wR = 0.0807
Grootste piek	0.585
Diepste holte	-0.274

Tabel 3.11 Kristaldata vir kompleks 6

Empiriese formule	C ₃₁ H ₁₄ Cl ₂ Cr ₃ Fe N ₃ O ₁₈ S ₃
Molêre massa	1095.38
Temperatuur (K)	203(2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalsisteem, Ruimtegroep	Ortorombies, Pbca
Eenheidseldimensies	a = 16.2281(2) Å b = 22.0656(3) Å c = 23.7133(4) Å α = 90.00° β = 90.00° γ = 90.00°
Volume (Å ³)	8491.3(2)
Z	8
Digtheid(bereken) (g/cm ³)	1.714
Absorpsiekoëffisiënt (μ)	1.431
F(000)	4360
θ gebied van opname (°)	1.78 ≤ θ ≤ 25.00
Indeksgebiede	-19 ≤ h ≤ 19 -26 ≤ k ≤ 20 -28 ≤ l ≤ 26
Refleksies opgeneem	34907
Onafhanklike refleksies	7423
Data/parameters	553
Akkuraatheid van passing	1.033
Finale R indeks [I > 2σ(I)]	R = 0.0568, wR = 0.1161
R indekse (alle data)	R = 0.1096, wR = 0.1354
Grootste piek	0.498
Diepste holte	-0.747

Tabel 3.12 Kristaldata vir kompleks 7

Empiriese formule	$C_{28}H_{18}Cr_2N_4NiO_{12}S_4$
Molêre massa	893.41
Temperatuur (K)	203(2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalsisteem, Ruimtegroep	Triklinies, $P\bar{1}$
Eenheidseldimensies	$a = 9.19980(10) \text{ Å}$ $b = 10.13070(10) \text{ Å}$ $c = 10.80450(10) \text{ Å}$ $\alpha = 68.0410^\circ$ $\beta = 68.5200(10)^\circ$ $\gamma = 81.5150^\circ$
Volume (Å ³)	868.998(15)
Z	1
Digtheid(bereken) (g/cm ³)	1.707
Absorpsiekoëffisiënt (μ)	1.457
F(000)	450
θ gebied van opname (°)	$1.78 \leq \theta \leq 25.00$
Indeksgebiede	$-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$
Refleksies opgeneem	6541
Onafhanklike refleksies	3400
Data/parameters	234
Akkuraatheid van passing	1.029
Finale R indeks [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0279$, $wR = 0.0685$
R indekse (alle data)	$R = 0.0426$, $wR = 0.0637$
Grootste piek	0.305
Diepste holte	-0.407

Tabel 3.13 Kristaldata vir kompleks 8

Empiriese formule	$C_{56} H_{38} Cr_2 N_2 Ni O_{14} P_2 S_2$
Molêre massa	1251.65
Temperatuur (K)	173(2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalsisteem, Ruimtegroep	Triklinies, $P\bar{1}$
Eenheidseldimensies	$a = 10.9255(2) \text{ Å}$ $b = 11.9798(2) \text{ Å}$ $c = 12.7510(3) \text{ Å}$ $\alpha = 69.6380(10)^\circ$ $\beta = 82.4590(10)^\circ$ $\gamma = 63.4780(10)^\circ$
Volume (Å ³)	1399.40(5)
Z	1
Digtheid(bereken) (g/cm ³)	1.485
Absorpsiekoëffisiënt (μ)	0.913
F(000)	638
θ gebied van opname (°)	$2.01 \leq \theta \leq 27.00$
Indeksgebiede	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 15$
Refleksies opgeneem	9558
Onafhanklike refleksies	6092
Data/parameters	359
Akkuraatheid van passing	1.032
Finale R indeks [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0323$, $wR = 0.0738$
R indekse (alle data)	$R = 0.0495$, $wR = 0.0801$
Grootste piek	0.384
Diepste holte	-0.337

Tabel 3.14 Kristaldata vir kompleks 9

Empiriese formule	C ₂₈ H ₂₁ Co Cr ₂ N ₃ O ₁₃ S ₃
Molêre massa	866.59
Temperatuur (K)	173 (2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalsisteem, Ruimtegroep	Monoklinies P2 ₁ /n
Eenheidseldimensies	a = 9.3699(2) Å b = 16.4472(3) Å c = 11.6030(2) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 104.6130(10)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volume (Å ³)	1730.28(6) (7)
Z	2
Digtheid(bereken) (g/cm ³)	1.663
Absorpsiekoëffisiënt (μ)	1.339
F(000)	874
θ gebied van opname (°)	$2.20 \leq \theta \leq 25.00$
Indeksgebiede	$-11 \leq h \leq 11$ $-18 \leq k \leq 19$ $-13 \leq l \leq 13$
Refleksies opgeneem	9416
Onafhanklike refleksies	3034
Data/parameters	279
Akkuraatheid van passing	1.039
Finale R indeks [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0.0411, wR = 0.1064
R indekse (alle data)	R = 0.0540, wR = 0.1167
Grootste piek	0.770
Diepste holte	-0.619

HOOFSTUK 4

Ver-infrarooispektra

4.1 Inleiding en doelstellings

Die polikernige komplekse met Fischer-tipe karbeenkomplekse as ligande, bevat verskeie metaal-ligandbindings. Hierdie komplekse se infrarooispektra behoort nuwe bande, wat nie in die spektra van die karbeenkompleksligande voorkom nie, te toon. Metaal-ligand infrarooivibrasies word in die ver-infrarooi ($650\text{--}100\text{ cm}^{-1}$) waargeneem. Chelaatkomplekse gee egter aanleiding tot baie ingewikkelde spektra in hierdie gebied. Absorpsie-bande kan weens metaal-ligandbuigvibrasies en -rekvibrasies, koppeling van ligand-vibrasies met metaal-ligandvibrasies, vibrasies weens die vervorming van die chelaatring asook koppeling van al hierdie vibrasie onderling, ontstaan.¹

In die literatuur word meestal die metaal-ligandrekvibrasies wat die minste koppeling toon met ander vibrasiemodes en dus as die suiwerste metaal-ligandvibrasies beskou kan word, gerapporteer. In die meeste gevalle word slegs die rekvibrasies aangetoon. Bande word toegeken deur die spektrum van die ligand met dié van die kompleks te vergelyk. Nuwe bande wat verskyn word as moontlike kandidate vir metaal-ligandvibrasies beskou. Die suksesvolste toekennings word op grond van ^{18}O -, ^{15}N - en metaal-isotoopstudies, variasie van die sentrale metaal asook normaalkoördinaatanalise gemaak.² Die literatuur wat beskikbaar is oor ver-infrarooispektra van komplekse met N^{O^-} -ligande is nie van toepassing op die komplekse in hierdie studie nie.

In hierdie studie is die ver-infrarooispektra van die anioniese en neutrale Fischer-tipe karbeenkomplekse met dié van die nuwe polikernige komplekse vergelyk om sodoende nuwe bande wat weens kompleksvorming ontstaan, te identifiseer. Bande wat verskuif het, behoort 'n aanduiding van die vibrasies wat verband hou met die metaal-

¹ D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1967, p. 281

² D. A. Thornton, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **104**, 173

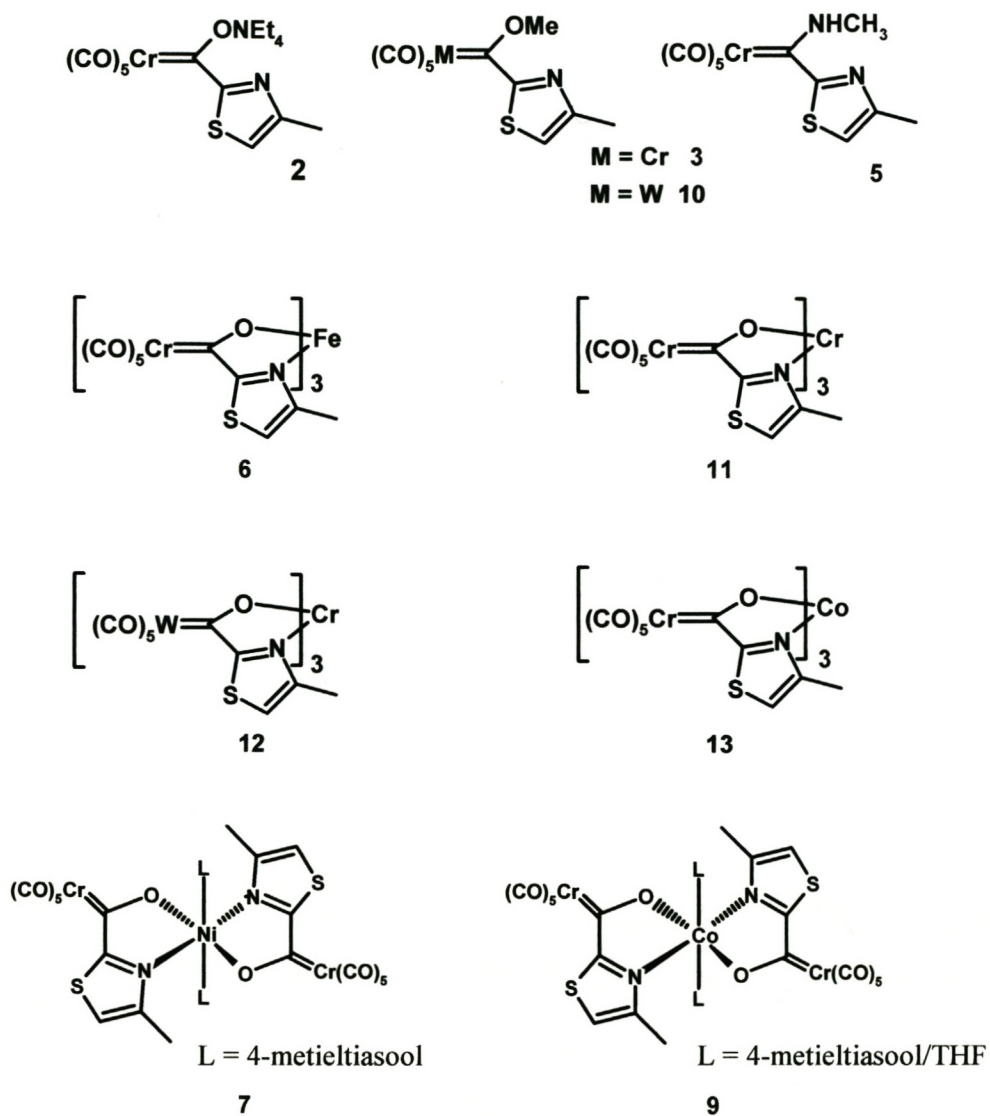
karbeenbinding te kan gee, aangesien die aard van hierdie binding in die nuutgevormde komplekse verskil.

4.2 Resultate en bespreking

Die ver-infrarooispektra van die polikernige komplekse **6**, **7** en **9** asook komplekse **11- 13**, wat deur M. du Toit³ geïsoleer is (Skema 4.1), is tussen 600 cm^{-1} en 250 cm^{-1} opgeneem. Die spektra van die komplekse **2**, **3**, **5** en **10** asook dié van $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en $\text{W}(\text{CO})_6$ is oor dieselfde gebied gemeet. Alle spektra is in die vorm van 'n poliëtileenplaatjie, met die monster in die vaste toestand, opgeneem.

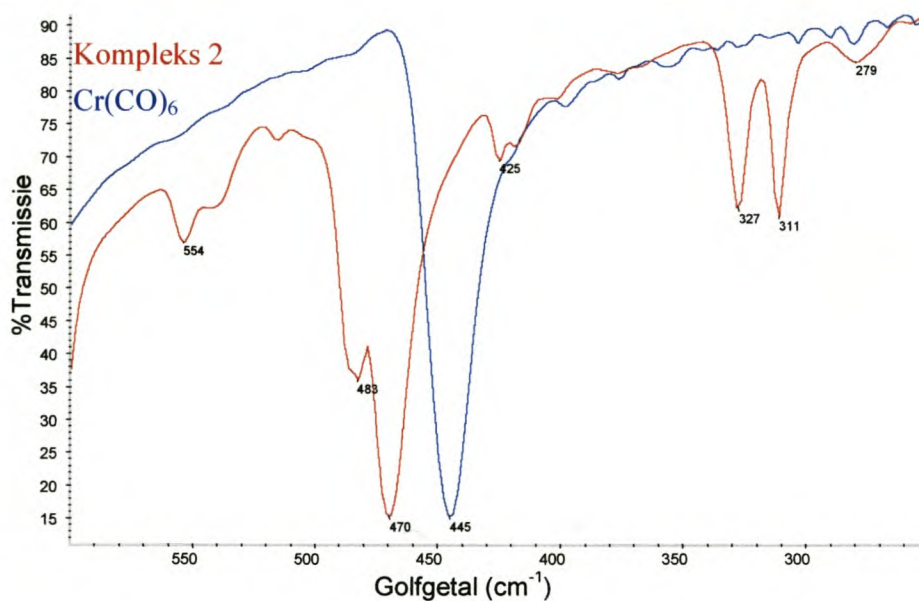
Skema 4.1 word ook op elke teenbladsy getoon sodat die bespreking makliker gevolg kan word.

³ M. du Toit, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosh, 2003, pp. 30-34

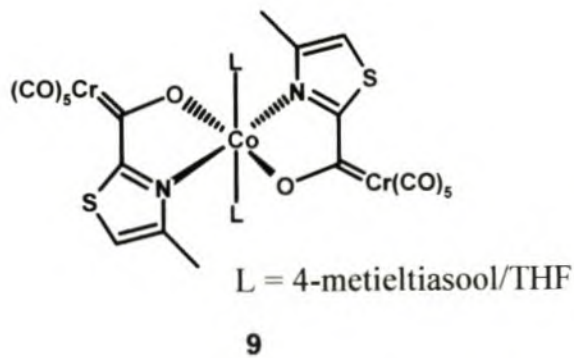
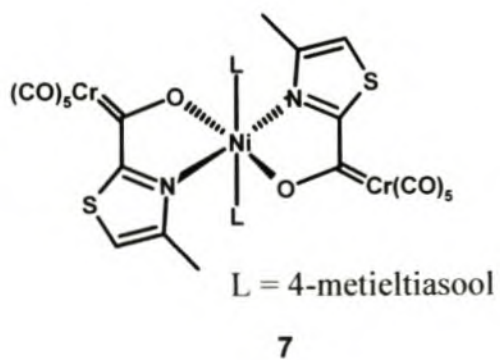
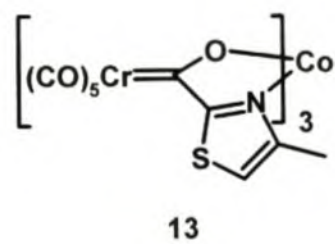
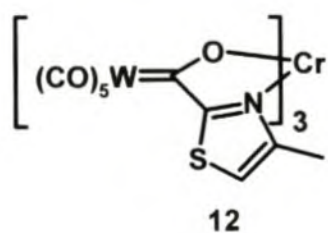
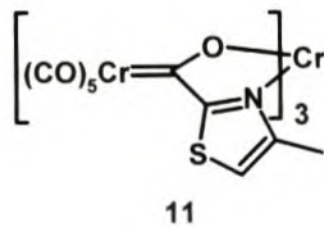
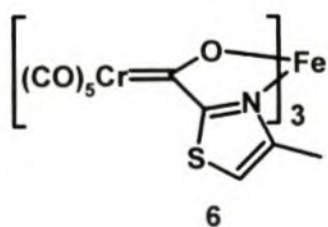
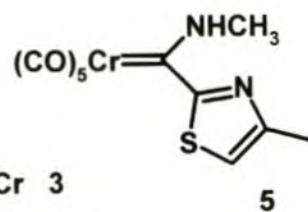
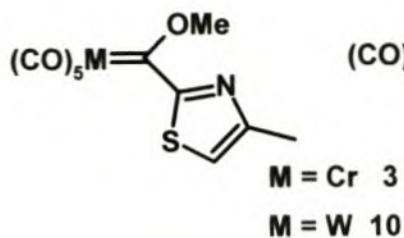
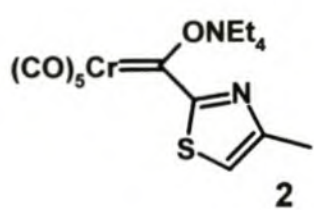


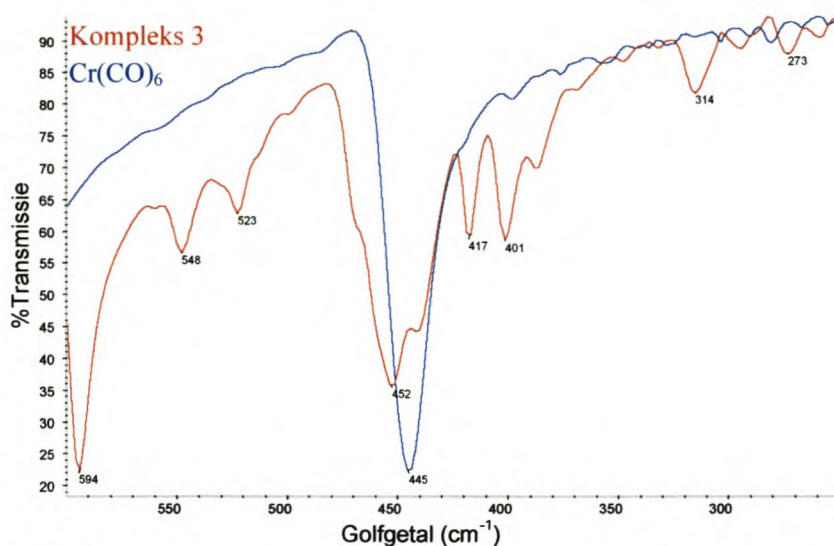
Skema 4.1

Die spektra van monokernige karbeenkomplesse is as uitgangspunt vir moontlike interpretasie van die spektra van die polikernige komplesse gebruik. Bande afkomstig van die karbeenkomplesligande is so geïdentifiseer. Die spektra van die monokernige karbeenkomplesse **2**, **3**, **5** en **10** bevat alreeds metaal-ligandvibrasies afkomstig van twee verskillende tipes ligande: metaal-karbonielvibrasies asook metaal-karbeenvibrasies. In die literatuur is uiters min gegewens oor metaal-karbeenvibrasies gerapporteer. Die metaal-karbonielrekvibrasies en -buigvibrasies kan deur vergelyking met dié van $\text{M}(\text{CO})_6$ toegeken word. Dit word, weens die verlaging in simmetrie, as 'n versameling van bande in die omgewing van die enkele metaal-ligandrekvibrasie en buigvibrasies van $\text{M}(\text{CO})_6$ verwag. Vir komplesse van die vorm ML_5X is weereens die $2\text{A}_1 + \text{E}$ vibrasiesmodes teoreties IR aktief met 'n verbode B_1 vibrasiesmode wat ook kan verskyn (Afdeling 2.2.2). Die spektra van komplesse **2** en **3** word onderskeidelik in Figure 4.1 en 4.2 getoon en is in elke geval op die spektrum van $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gesuperponeer.



Figuur 4.1 Ver-infrarooispektra van komplesse **2** en $\text{Cr}(\text{CO})_6$



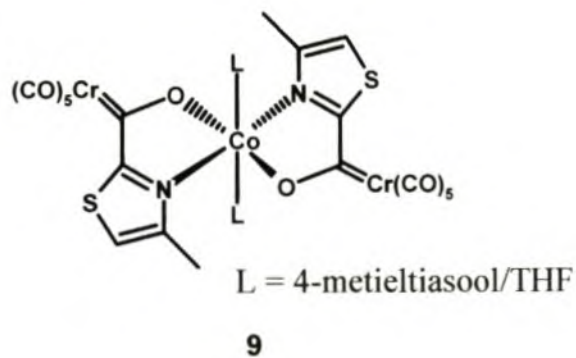
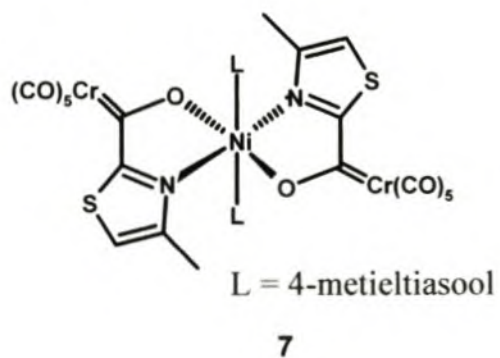
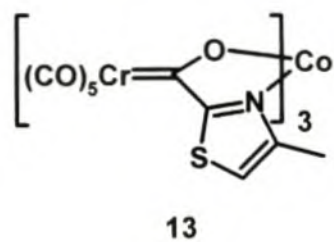
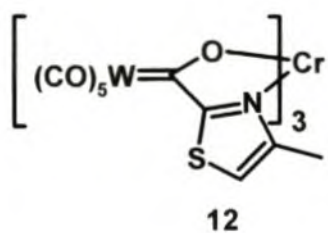
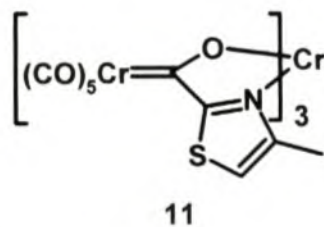
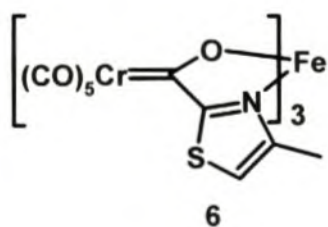
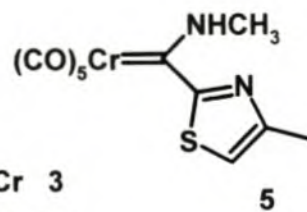
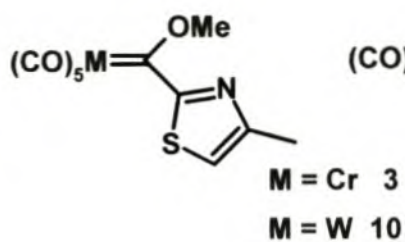
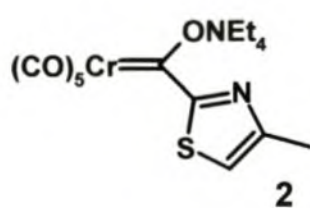


Figuur 4.2 Ver-infrarooispektra van komplekse 3 en $\text{Cr}(\text{CO})_6$

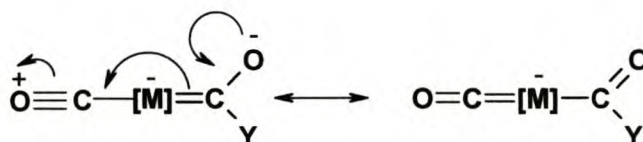
Vir $\text{Cr}(\text{CO})_6$ kom die enkele metaal-karbonielrekvivrasie by 445 cm^{-1} en die buigvivrasie by 664 cm^{-1} voor.⁴ Die karbeenkomplekse se metaal-karbonielbuigvivrasies is slegs gedeeltelik in die gekose gebied sigbaar en dit kom bo 594 cm^{-1} voor. Die metaal-karbonielrekvivrasies toon intense bande tussen $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Die M-CO-rekvivrasies van kompleks 2 is by 483 cm^{-1} (A_1) en 470 cm^{-1} (E). In die spektrum van kompleks 3 kom hierdie rekvivrasies by 452 cm^{-1} (E) voor en as skouers hieraan die B_1 en A_1 bande. Een van die verwagte A_1 bande word nie waargeneem nie.

Die M-CO-rekvivrasies van die anioniese karbeenkompleks (2) kom by hoër waardes as dié van $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en die neutrale metoksikarbeenkompleks (3) voor. Dit is in ooreenstemming met wat verwag word, weens die groter mate van elektrondelokalisering vanaf die heteroatoom na die metaal in die anioniese kompleks (Skema 4.2). Die oormaat negatiewe lading op die metaal word na die karbonielligande se antibindende orbitale gedoneer (volgens 'n π -meganisme) wat die M-CO bindingsorde verhoog en die CO-bindingsorde verlaag. Die karboniel-rekvivrasie (Afdeling 2.2.2) van die anioniese karbeenkompleks kom derhalwe by laer waardes ($2037\text{--}1871\text{ cm}^{-1}$) as dié van die neutrale karbeenkompleks ($2062\text{--}1947\text{ cm}^{-1}$) voor.

⁴ D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1967, p. 122

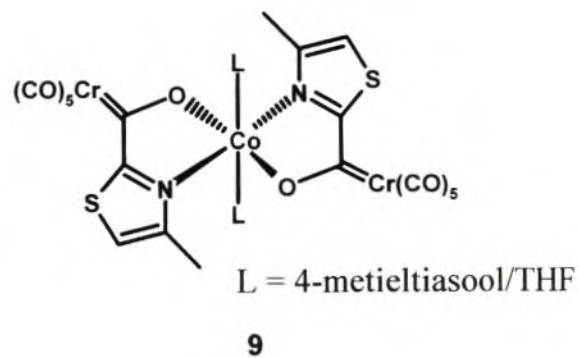
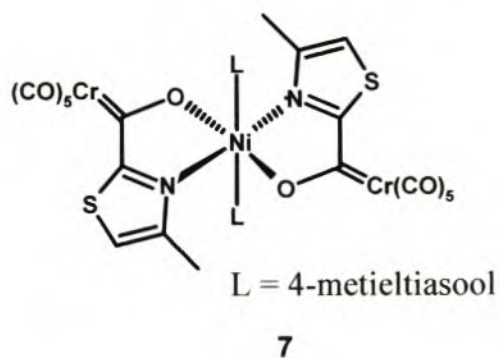
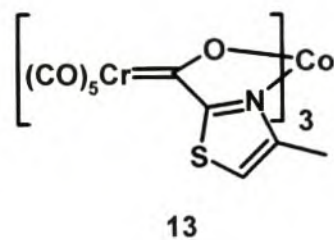
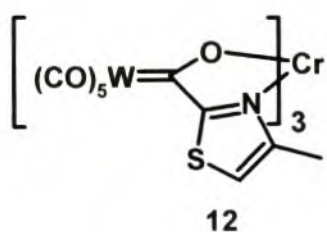
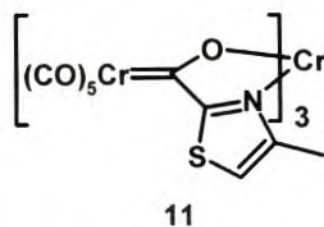
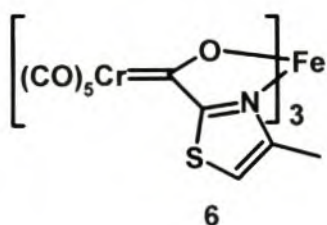
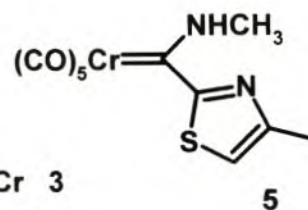
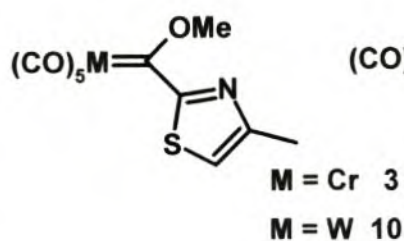
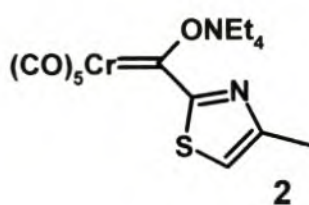


Die swakker bande wat in die spektrum van die anioniese kompleks (2) (Figuur 4.1) voorkom en afwesig is in die spektrum van $\text{Cr}(\text{CO})_6$, kan moontlik aan vibrasies waarby die metaal-karbeenbinding betrokke is, toegeskryf word. Hierdie bande kom rondom 554 cm^{-1} en 425 cm^{-1} voor asook twee meer prominente bande by 327 cm^{-1} en 311 cm^{-1} . In die spektrum van die metoksikarbeenkompleks (3) (Figuur 4.2) kom sulke bande by 548 cm^{-1} , 523 cm^{-1} , 417 cm^{-1} , 401 cm^{-1} en 314 cm^{-1} voor. Die bande by 417 cm^{-1} en 401 cm^{-1} het die hoogste intensiteit van hierdie groep en toon 'n ooreenkoms met die twee prominentste bande (327 cm^{-1} en 311 cm^{-1}) in die spektrum van die anioniese karbeenkompleks in terme van hul gelyke intensiteit en die spasiëring daarvan (verskil met 16 cm^{-1} in elke geval). Indien hierdie bande wel met die metaal-karbeenbinding geassosieër kan word, is die verskuiwing na hoër golfgetalle van 2 na 3 in ooreenstemming met wat verwag word. Die metaal-karbeenbinding het meer dubbelbindingkarakter in die metoksikarbeenkompleks as in die anioniese karbeenkompleks, omdat 'n kleiner mate van elektrondelokalisering (via π -binding vanaf die heteroatoom) moontlik is in die eersgenoemde kompleks. Dit beteken dat die tweede bydraende struktuur in Skema 4.2 die belangrikste rol in die anioniese karbeenkompleks speel.

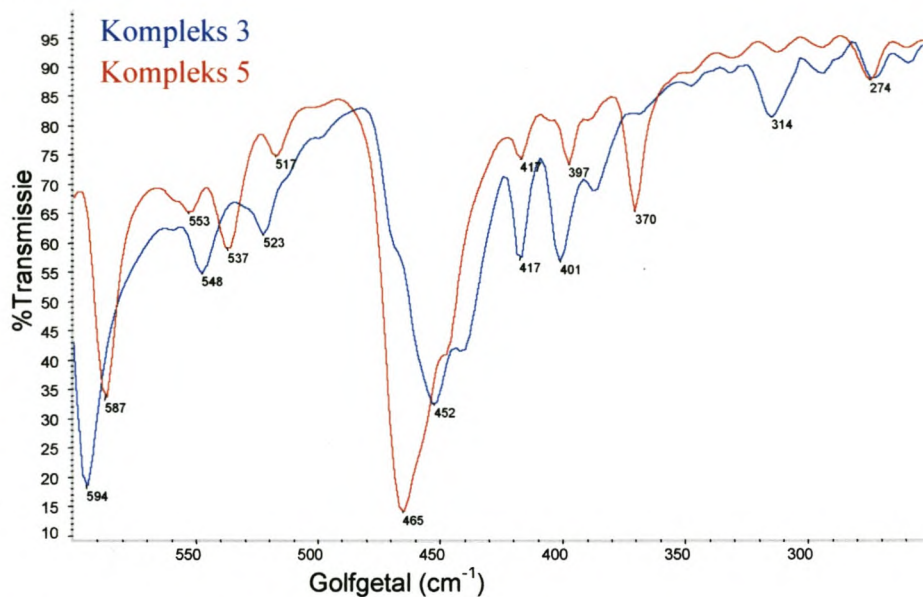


Skema 4.2

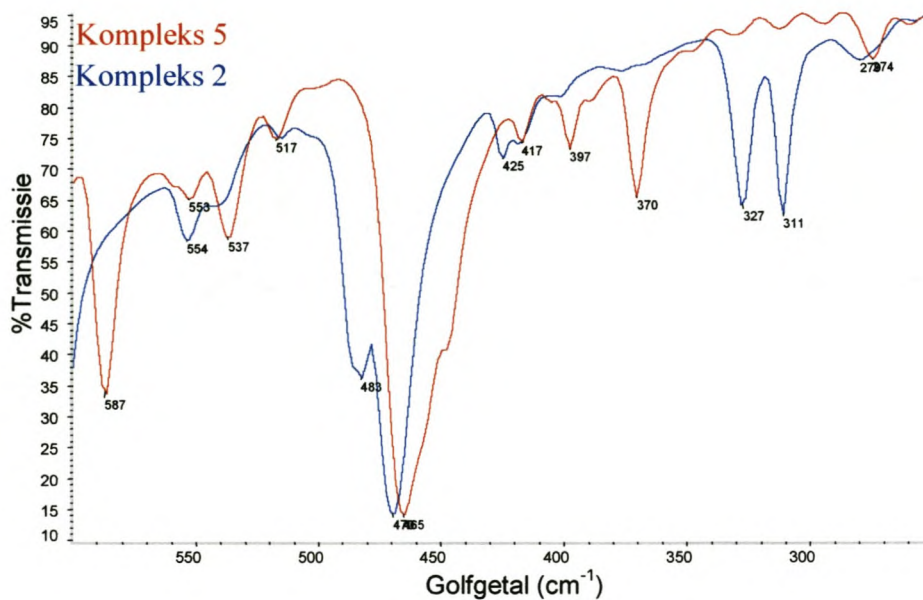
'n Groter mate van elektrondelokalisering vanaf die heteroatoom is ook moontlik vir 'n aminokarbeenkompleks as vir 'n metoksikarbeenkompleks ($\chi_{\text{N}} < \chi_{\text{O}}$). Gevolglik word 'n laer $\text{M-C}_{\text{karbeen}}$ -bindingsorde in 'n aminokarbeenkompleks verwag. Vergelykbare bande aan dié by 417 cm^{-1} en 401 cm^{-1} wat aan $\text{M-C}_{\text{karbeen}}$ -vibrasies in die metoksikarbeenkompleks (3) toegeskryf sou kon word, is egter ook in die spektrum van die aminokarbeenkompleks (5) teenwoordig (Figure 4.3). Hulle is egter van veel laer relatiewe intensiteit en terselfdertyd verskyn 'n band by 370 cm^{-1} van hoër intensiteit wat moontlik aan 'n $\text{M-C}_{\text{karbeen}}$ -vibrasie behoort. Op grond hiervan is die aanname dat die



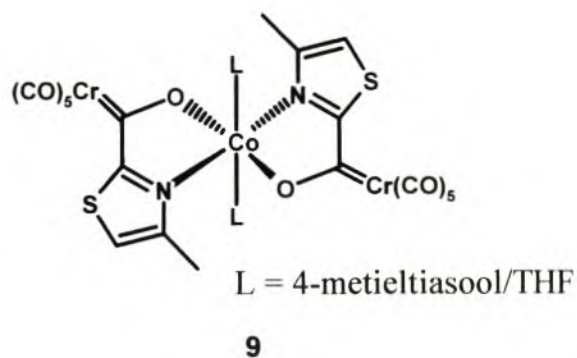
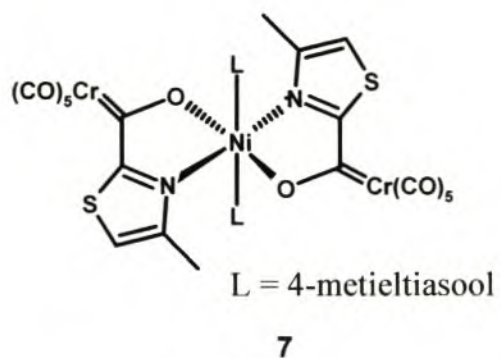
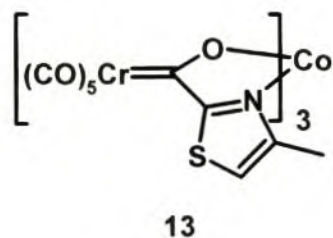
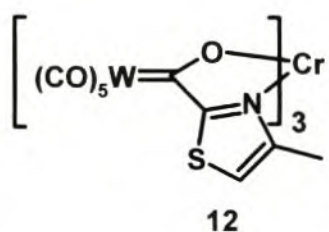
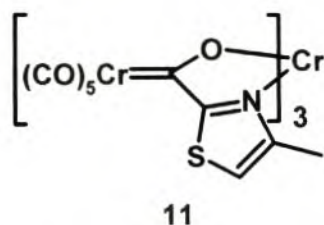
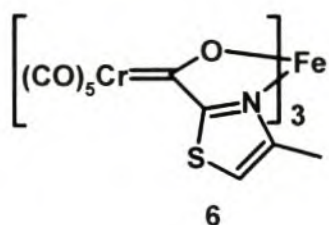
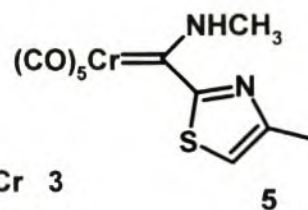
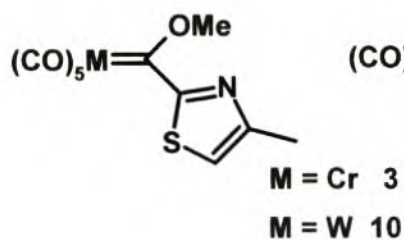
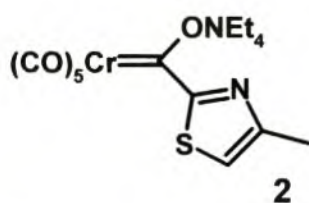
twee bande by 417 cm^{-1} en 401 cm^{-1} in die spektrum van die metoksikarbeenkompleks (3) uitsluitlik gekoppel kan word aan 'n $\text{M-C}_{\text{karbeen}}$ -vibrasie, nie heeltemal geregverdig nie.



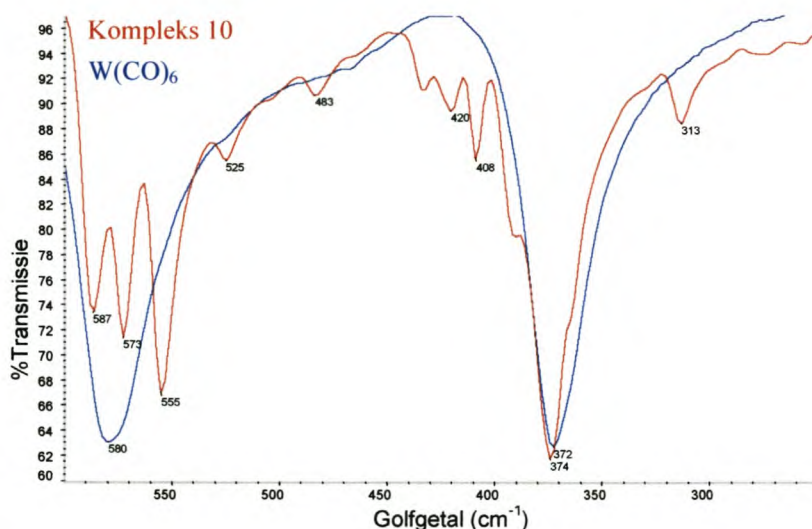
Figuur 4.3 Ver-infrarooispektra van komplekse 3 en kompleks 5



Figuur 4.4 Ver-infrarooispektra van komplekse 2 en kompleks 5



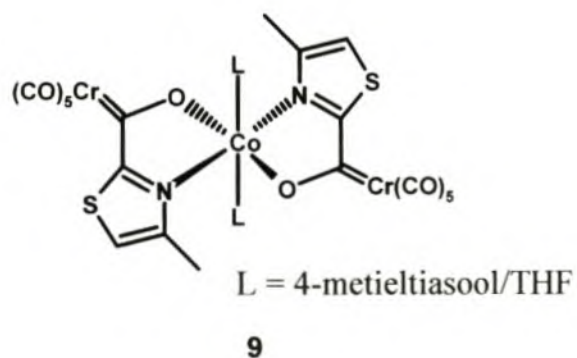
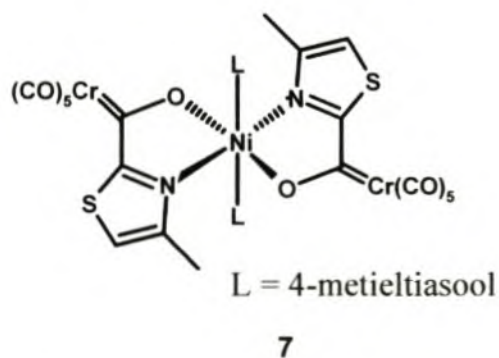
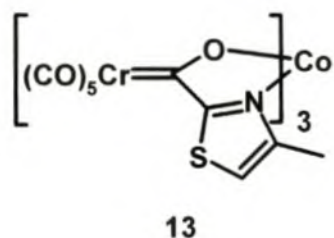
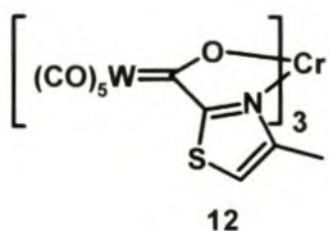
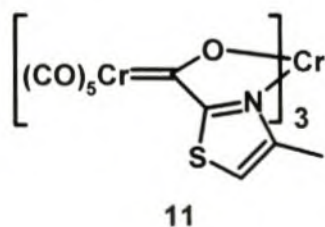
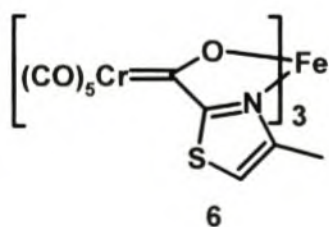
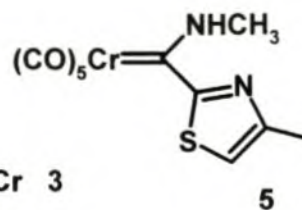
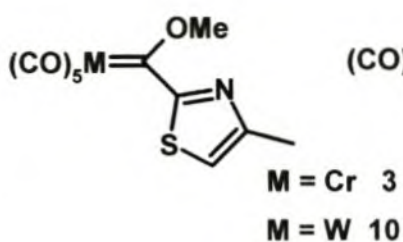
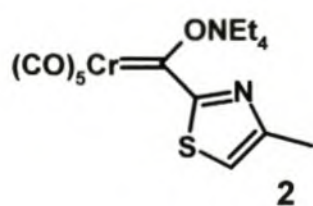
Die bande in die spektrum van die metoksikarbeenkompleks (**10**), waarin die swaarder wolframatoom voorkom, kan deur vergelyking met die spektrum van $\text{W}(\text{CO})_6$ geïnterpreteer word. Ongelukkig is 'n anioniese karbeenkompleks van wolfram nie beskikbaar nie. Die spektra van komplekse **10** en $\text{W}(\text{CO})_6$ verskyn in Figuur 4.5.



Figuur 4.5 Ver-infrarooispektra van komplekse **10** en $\text{W}(\text{CO})_6$

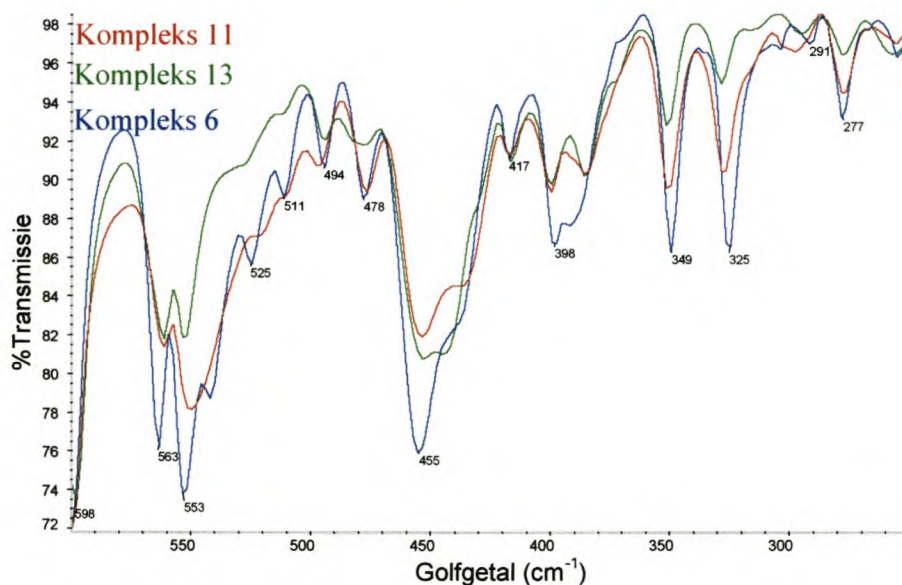
In die spektrum van kompleks **10** kom die M-CO-reekvibrasies by $372\text{ cm}^{-1}(\text{E})$ voor, met die B_1 -band en die A_1 -band as skouers aan die E-band. Die buigvibrasies kom by 587 cm^{-1} , 573 cm^{-1} en 555 cm^{-1} voor. Die nuwe, swak bande by 525 cm^{-1} , 483 cm^{-1} , 408 cm^{-1} , 420 cm^{-1} en 313 cm^{-1} , is kandidate vir metaal-karbeenvibrasies. Hierdie keer lê die prominente bande (408 cm^{-1} en 420 cm^{-1}) by hoër golfgetalle as die metaal-karbonielreekvibrasies. Dit bevestig dat hulle nie hoofsaaklik uit $\text{M-C}_{\text{karbeen}}$ -vibrasies kan voortvloei nie; laasgenoemde sal nie 'n hoër bindingsorde as die metaal-karbonielbinding hê nie.

Die polikernige komplekse **6**, **7**, **9**, **11**, **12** en **13** bevat verskeie tipes metaal-ligandbindings. Bykomstig tot die metaal-karbonielbindings en die metaal-karbeenbindings verdien die metaal-stikstof en metaal-suurstofbindings met die tweede sentrale metaalioon, aandag. 'n Vergelyking van die spektra van die anioniese karbeenkompleks of die metoksikarbeenkompleks met die spektra van die polikernige komplekse behoort te



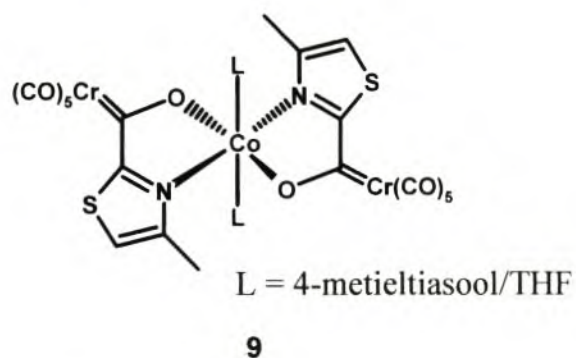
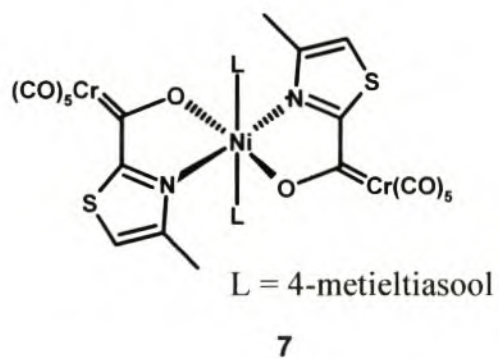
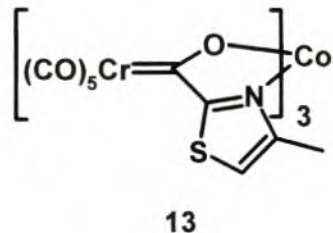
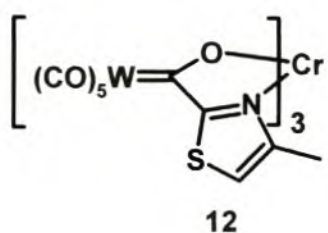
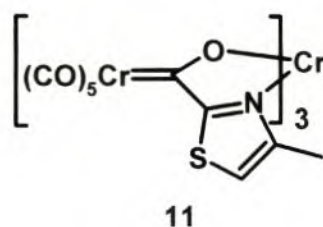
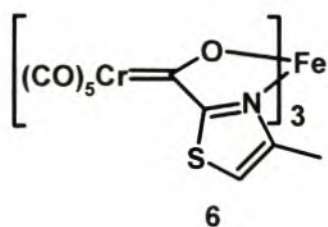
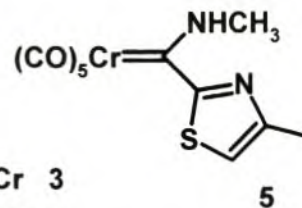
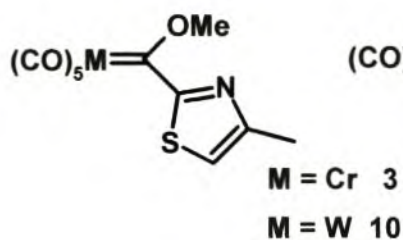
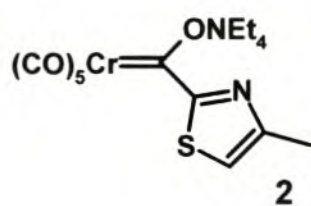
toon watter bande kandidate vir die metaal-suurstof en metaal-stikstofvibrasies is. Die nuwe bande wat verskyn kan egter ook weens verskeie ander redes voorkom soos die vervorming van die chelaatring en verskeie koppelings van metaal-ligandvibrasies met ringvervormingvibrasies en ligandvibrasies.

Die oktaëdriese komplekse **6**, **11** en **13** is isostruktureel en dit word verwag dat die spektra daarvan 'n vergelykbare bandpatroon sal vertoon. Bande wat verband hou met die metaal-ligandbindings sou kon varieer in die drie spektra, weens 'n verandering in die sentrale metaalioon. 'n Groot verskil in die metaal-karbeenvibrasies word nie verwag nie, aangesien X-straalkristallografiese struktuurbepalings aangetoon het dat die drie komplekse soortgelyke bindingslengtes het. Die spektra van die isostrukturele komplekse **6**, **11** en **13** word saam in Figuur 4.6 getoon.



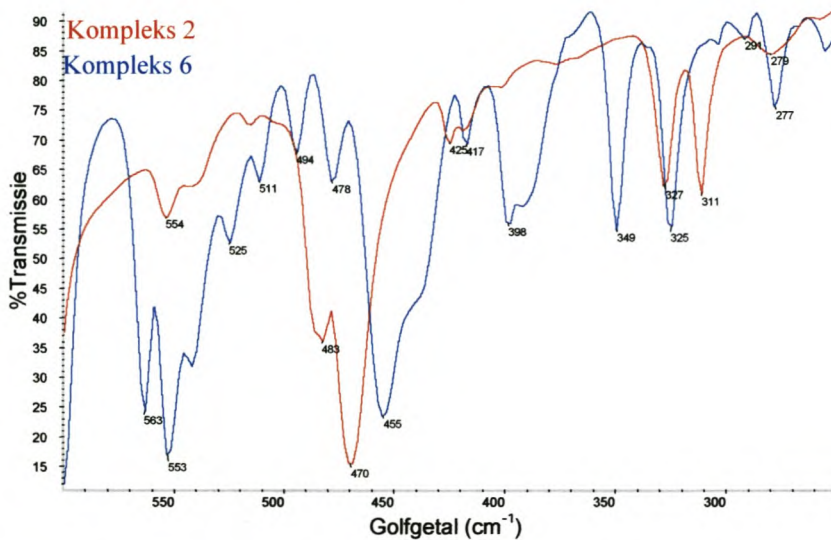
Figuur 4.6 Ver-infrarooispektra van die isostrukturele komplekse **6**, **11** en **13**

'n Vergelyking van die spektra van komplekse **6**, **11** en **13** toon duidelik dat die drie komplekse 'n byna identiese bandpatroon by laer golfgetalle het, en afgesien van 'n ekstra skouer wat in kompleks **6** by 540 cm^{-1} verskyn, ook grootliks by hoër golfgetalle ooreenstem. **Geen bande is dus sensitief ten opsigte van die tweede sentrale metaal**

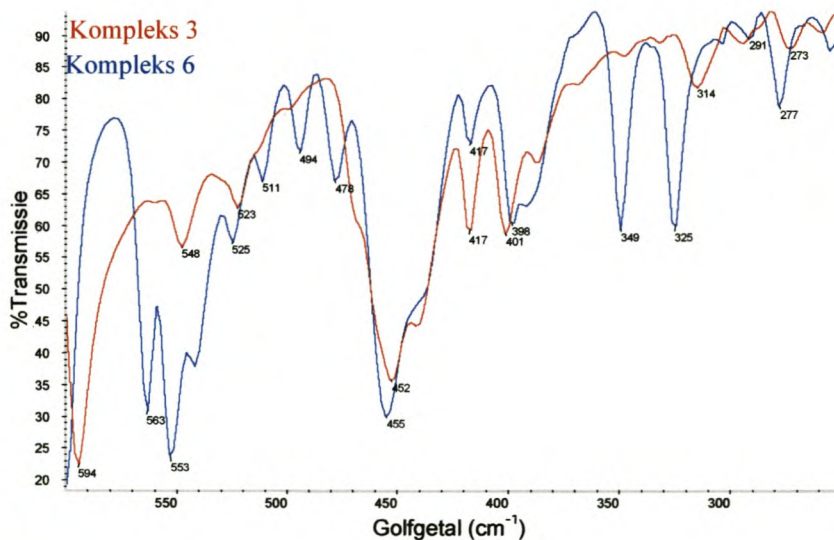


nie. Op grond hiervan is dit nie moontlik om ondubbelsinnig bande aan metaal-stikstof en metaal-suurstofvibrasies toe te ken nie.

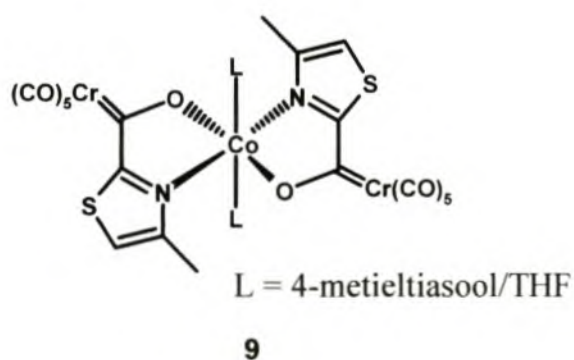
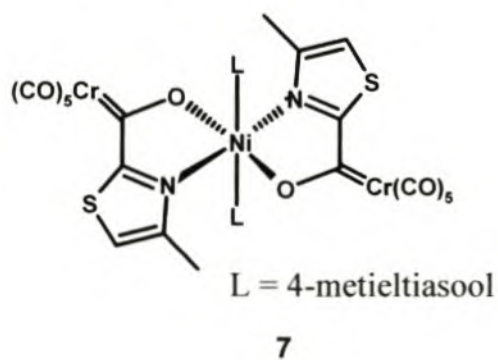
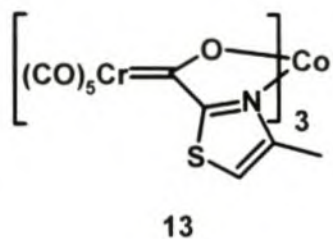
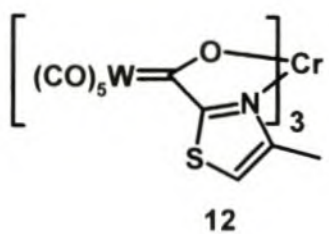
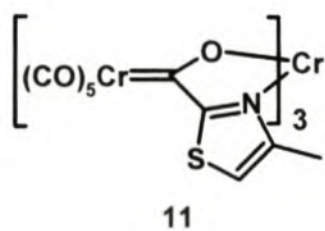
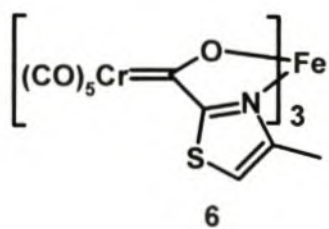
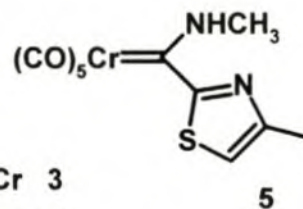
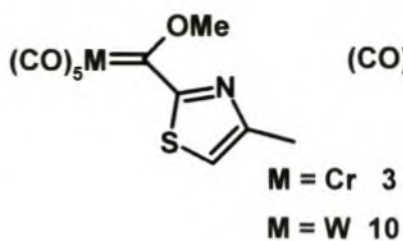
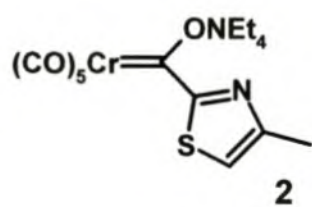
Die spektra van komplekse **6**, **11** en **13** word in Figure 4.7-4.12 vertoon en word afsonderlik gesuperponeer op die spektra van die anioniese karbeenkompleks **2** en die neutrale karbeenkompleks **3**.

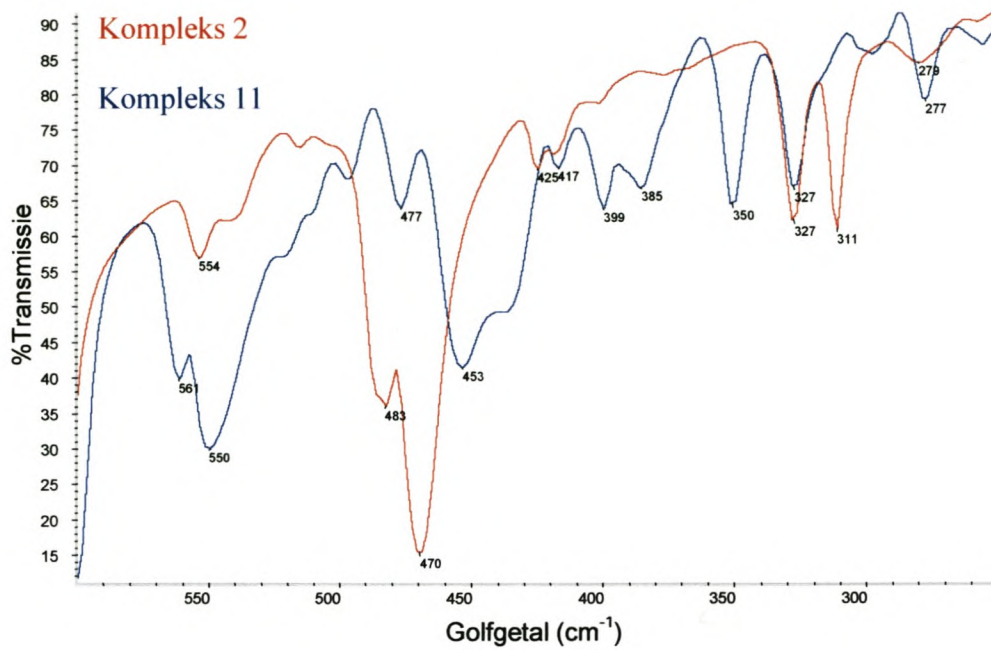


Figuur 4.7 Ver-infrarooispektra van komplekse **6** en **2**

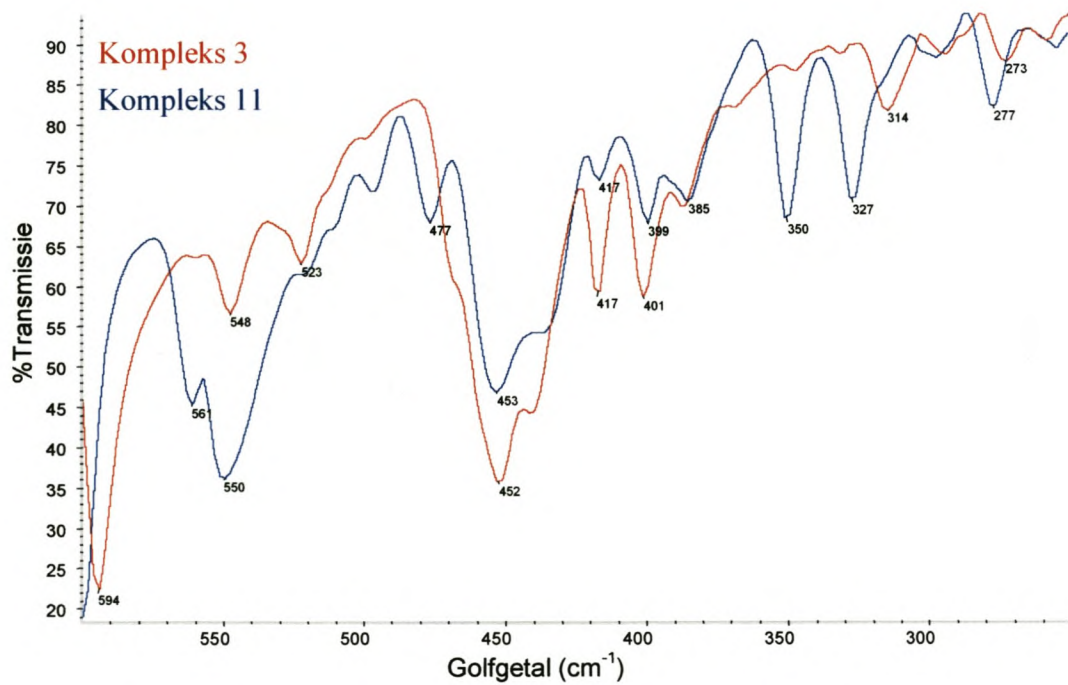


Figuur 4.8 Ver-infrarooispektra van komplekse **6** en **3**

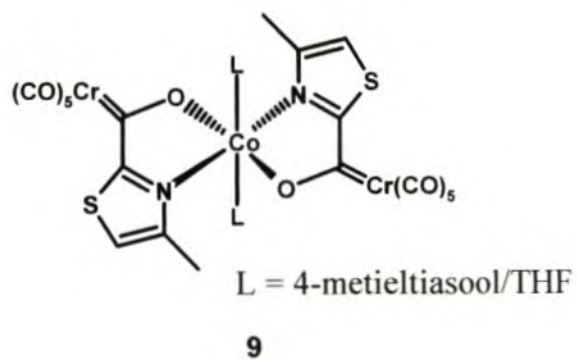
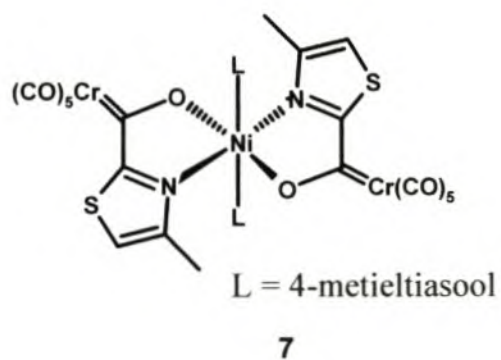
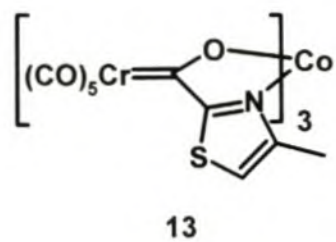
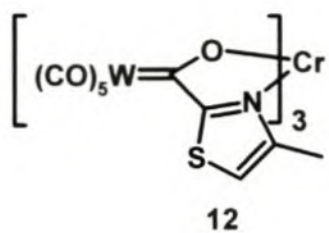
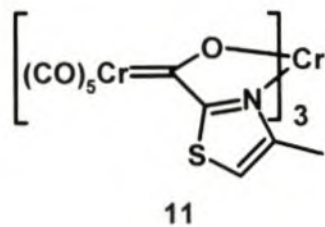
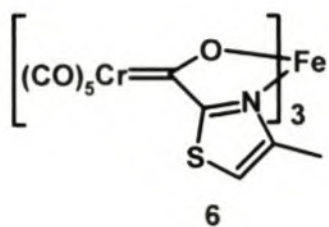
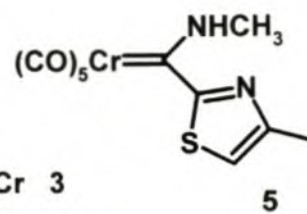
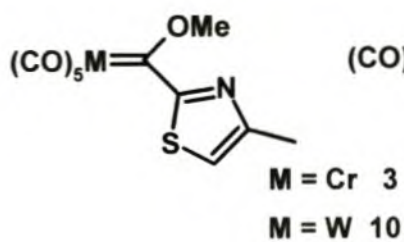
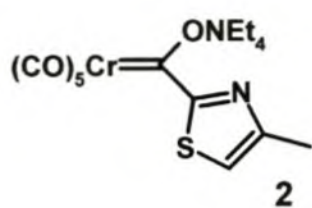


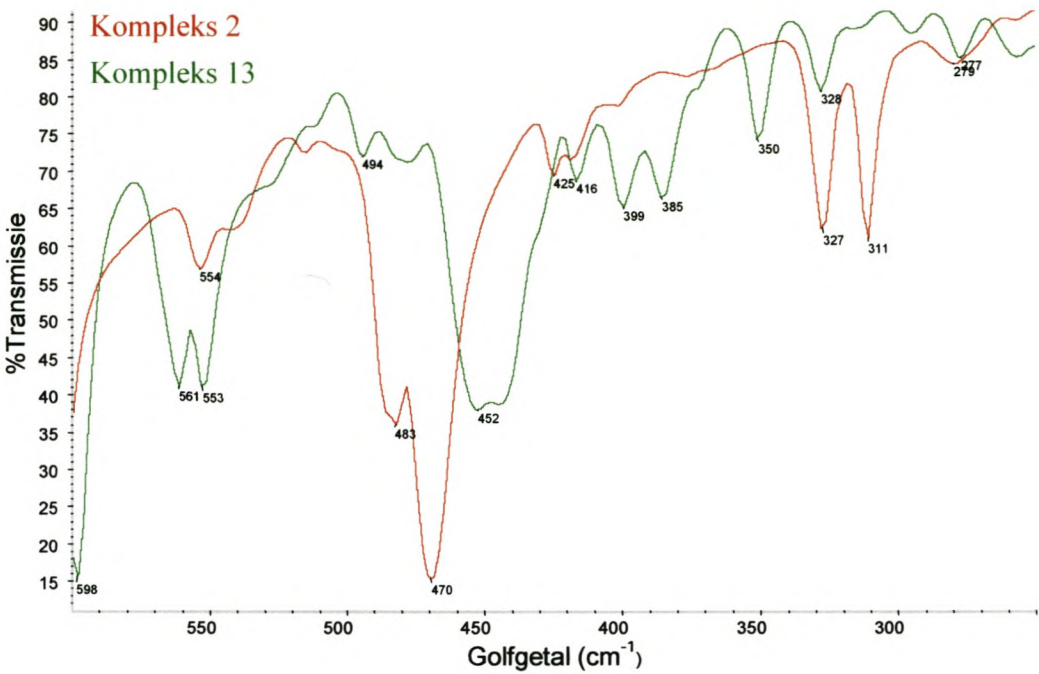


Figuur 4.9 Ver-infrarooispektra van komplekse 11 en 2

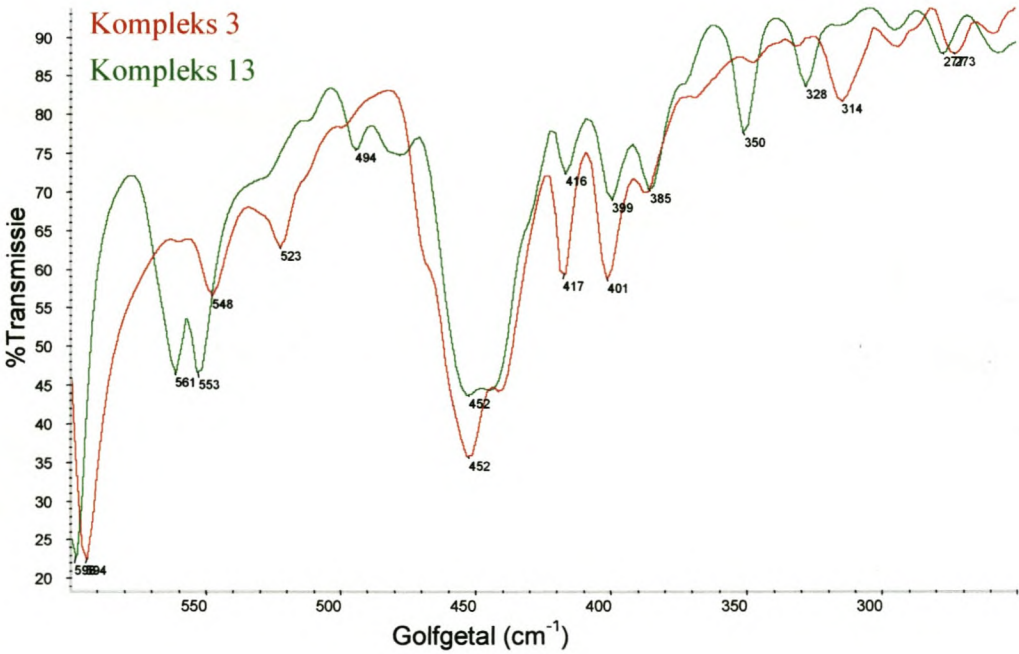


Figuur 4.10 Die ver-infrarooispektra van komplekse 11 en 3

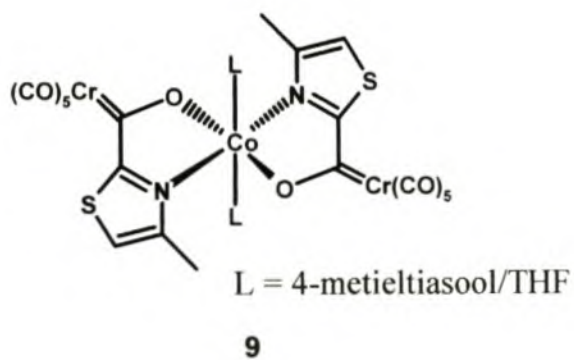
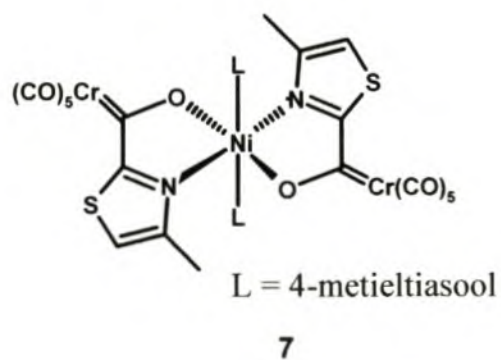
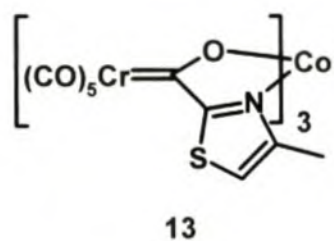
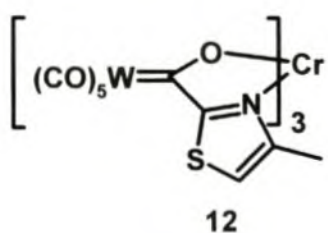
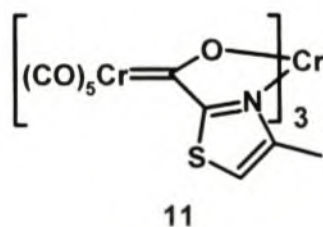
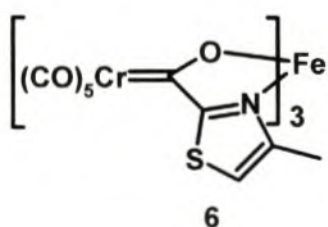
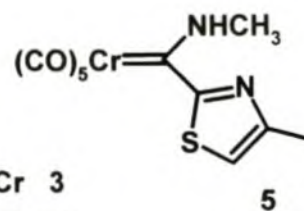
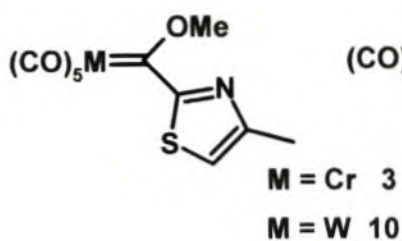
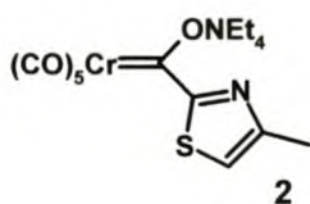




Figuur 4.11 Ver-infrarooispektra van komplekse 13 en 2



Figuur 4.12 Die ver-infrarooispektra van komplekse 13 en 3

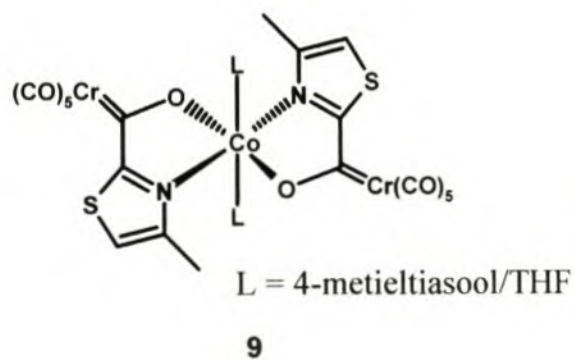
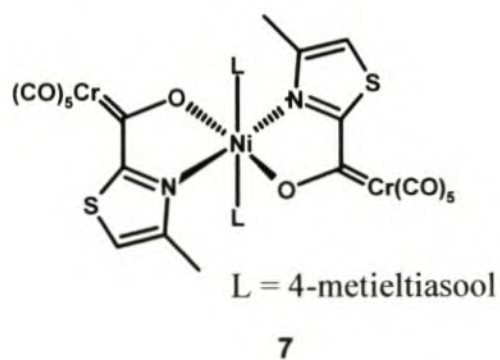
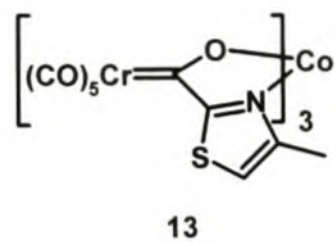
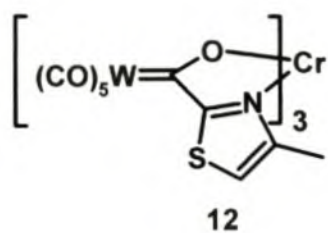
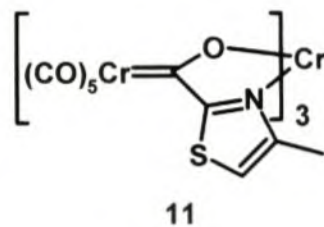
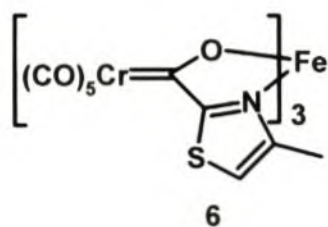
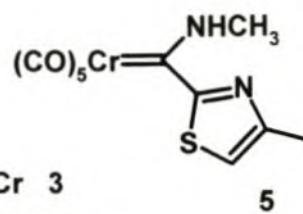
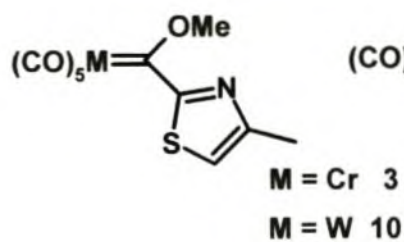
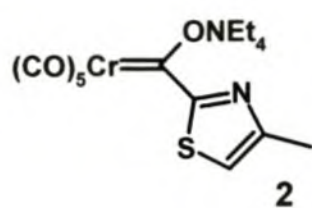


Vergelykings van die spektra van komplekse **6**, **11** en **13** met die spektra van die anioniese karbeenkompleks (**2**) en die neutrale karbeenkomplekse (**3**) dui op verskeie verskille daarin. Dit is egter baie moeilik om te besluit watter bande in die eersgenoemde drie spektra nuut is en of dit slegs bande is wat van intensiteit of posisie verander het.

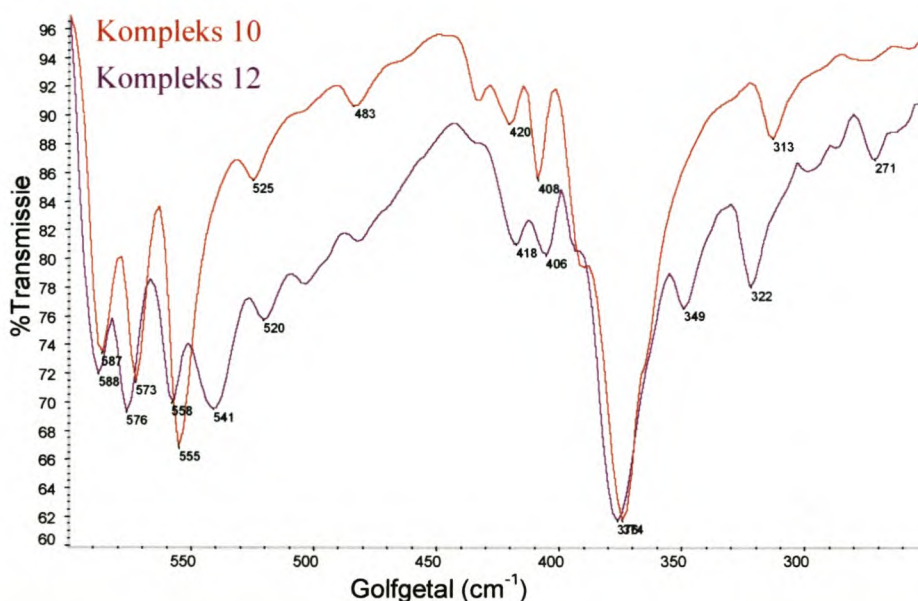
'n Versameling van intense, nuwe bande verskyn wel by ongeveer 561 cm^{-1} en 550 cm^{-1} in die spektra van komplekse **6**, **11** en **13**. Kompleks **6** het 'n ekstra skouer aan hierdie bande. Die genoemde sterk bande kan, alhoewel hulle nie metaalsensitief is nie, moontlik aan metaal-stikstof en metaal-suurstofvibrasies te wyte wees, bloot op grond daarvan dat dit nie in die spektra van kompleks **2** of kompleks **3** voorkom nie. Verdere studies, soos O- en N- isotoopstudies is nodig om te bepaal of die M-N- en M-O-bindings wel by hierdie vibrasies betrokke is.

Die bande wat vir die metoksikarbeenkompleks (**3**) en aminokarbeenkompleks (**5**) by 401 cm^{-1} en 417 cm^{-1} voorkom, is in die polikernige komplekse nog steeds in dieselfde posisie teenwoordig, maar nou van veel laer relatiewe intensiteit. Twee prominente bande verskyn by *ca.* 350 cm^{-1} en 327 cm^{-1} in die spektra van die polikernige komplekse. Daar is slegs aanduidings van swak bande in die spektrum van die metoksikarbeenkompleks (**3**) in hierdie posisies. Medium tot sterk bande is wel by 327 cm^{-1} en 311 cm^{-1} in kompleks **2** teenwoordig. Dit lyk asof die bande tussen $397\text{--}417\text{ cm}^{-1}$ asook die groep van bande tussen $311\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ in sowel die monokernige komplekse as die polikernige komplekse voorkom. Dit hou dus met vibrasies van die karbeenkompleksligand verband. Meer spesifieke toekennings is nog nie moontlik nie. Die relatiewe intensiteit van hierdie groepe varieër van komplekstipe tot komplekstipe.

Die metaal-karbonielrekvibrasies in die kompleks van komplekse kan wel soos vir die karbeenkompleksligande toegeken word. Hierdie vibrasies toon steeds die karakteristieke patroon wat verwag word vir 'n verbinding van die tipe ML_5X en lokale simmetrie C_{4v} : $2\text{ A}_1 + \text{E}$. Die band by *ca.* 478 cm^{-1} kan aan die A_1 vibrasiemode van die metaal-karbonielbinding toegeskryf word. Die E-band verskyn by ongeveer 452 cm^{-1} met die tweede A_1 vibrasiemode wat as 'n skouer hieraan verskyn.

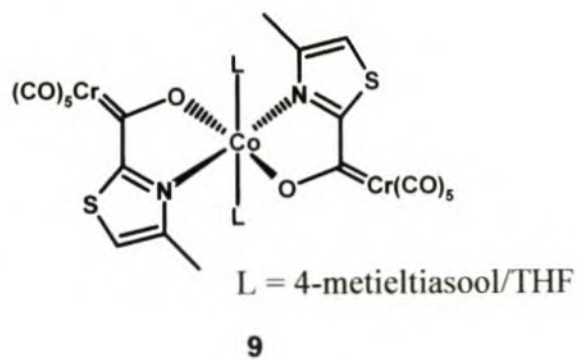
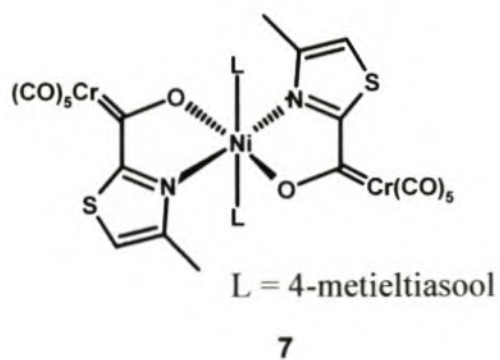
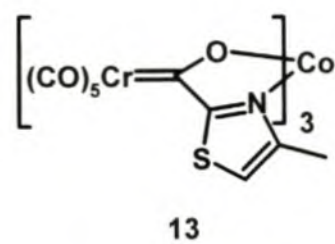
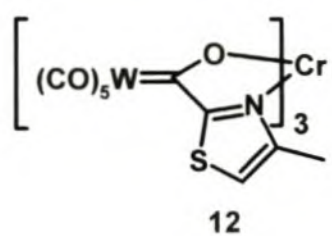
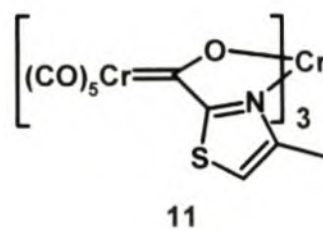
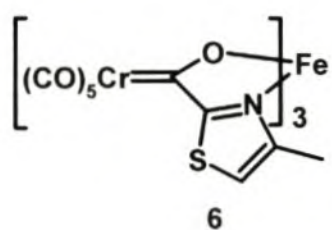
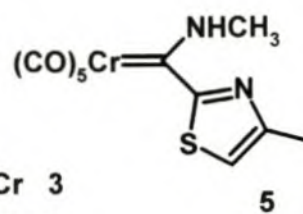
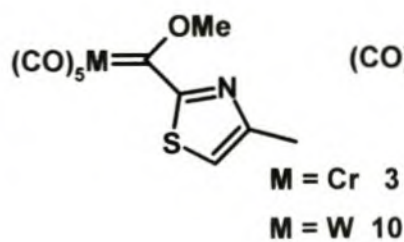
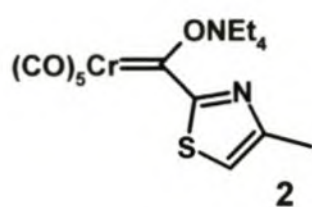


Kompleks **12** bevat dieselfde sentrale metaal as kompleks **11** en is isostruktureel daaraan, maar verskil slegs in die swaarder W-atoom wat in die 'ligandkompleks' voorkom. Dit sou verwag kon word dat die rekvibrasies van die metaal-stikstofbindings en die metaal-suurstofbindings in die twee komplekse by naastebly dieselfde posisie sou verskyn, aangesien die M-N- en M-O-bindingslengtes min verskil. Figuur 4.13 toon die spektra van komplekse **10** en **12**.

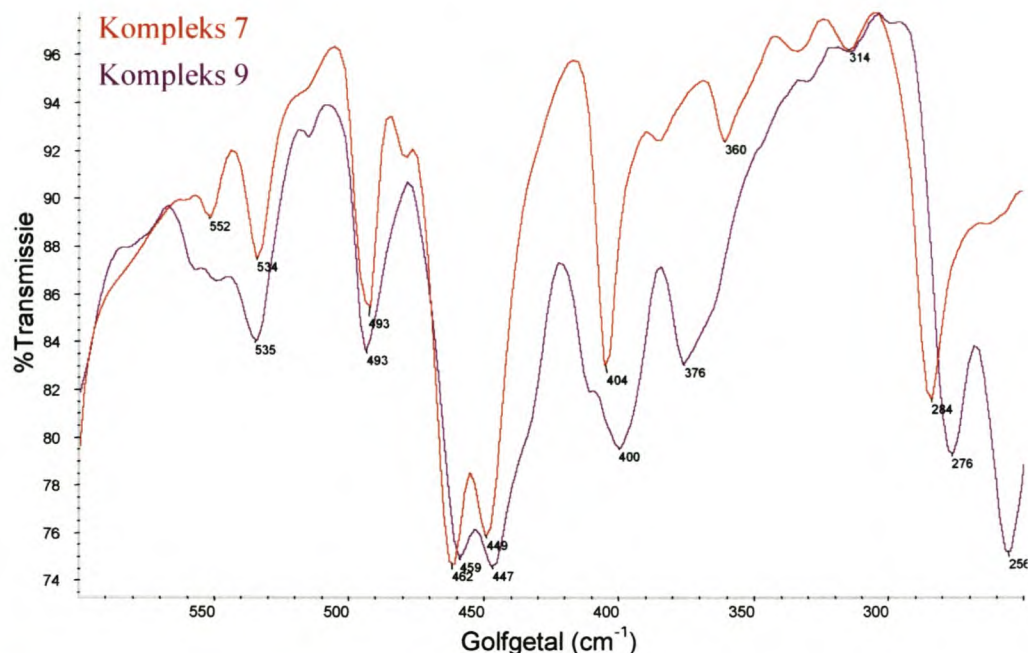


Figuur 4.13 Ver-infrarooispektra van komplekse **12** en **10**

Die intense bande wat rondom 588 cm^{-1} , 576 cm^{-1} en 555 cm^{-1} in die spektra van sowel kompleks **10** as **12** voorkom, is die M-CO-buigvibrasies. Die M-CO-rekvibrasies kom rondom 376 cm^{-1} (E) voor. Dit is laer as in die chroomkarbeenkompleks weens die swaarder wolframatoom. Behalwe vir die band by 541 cm^{-1} asook twee nuwe bande by 349 cm^{-1} en 322 cm^{-1} is geen ander nuwe bande herkenbaar nie. Die twee bande by 349 cm^{-1} en 322 cm^{-1} lê na aan soortgelyke bande (350 cm^{-1} en 327 cm^{-1}) wat vir die chroomanalooë (kompleks **11**) waargeneem word en is waarskynlik vanaf dieselfde tipe vibrasies afkomstig. Die band by 541 cm^{-1} kan moontlik gekorreleer word met die nuwe bande by $563\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ van kompleks **11**.

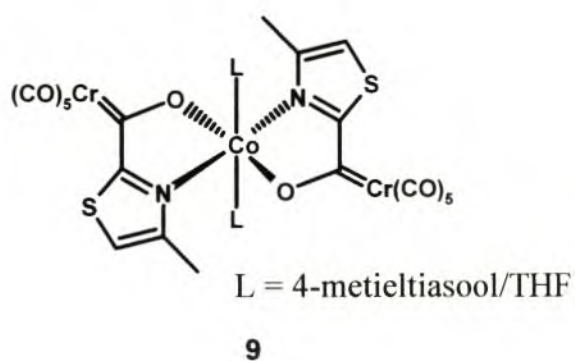
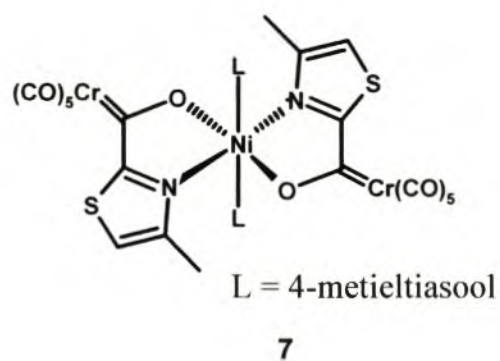
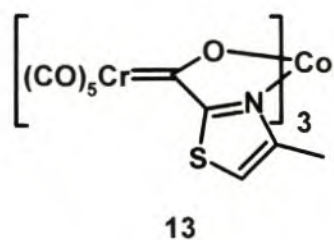
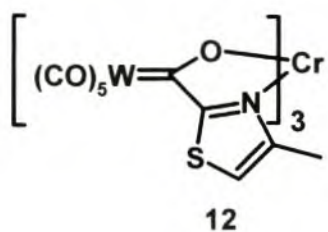
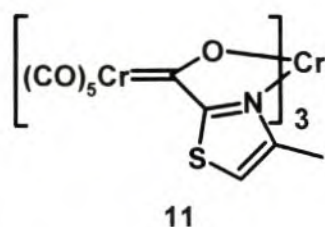
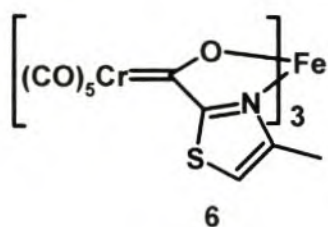
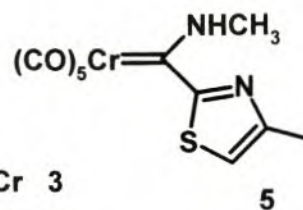
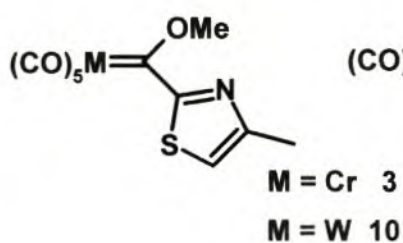
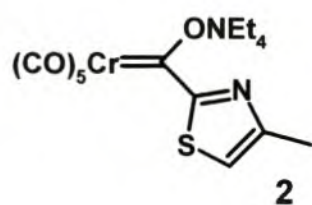


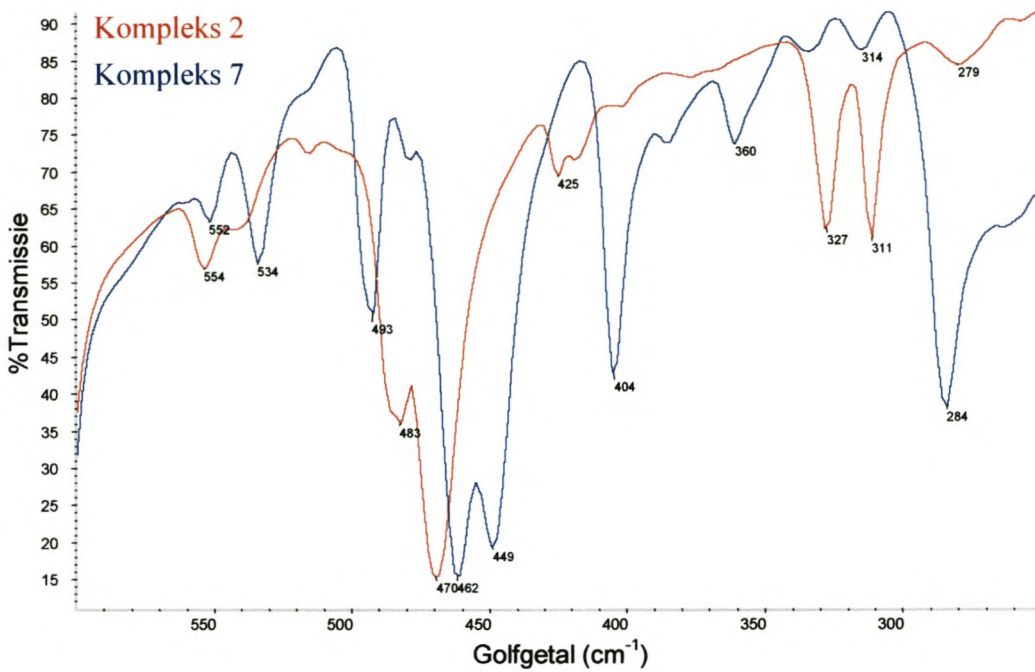
Komplekse 7 en 9 is isostruktureel en het die chelerende ligande in een vlak en die monodentate N/O-donorligande aksiaal daartoe. Weens hul soortgelyke strukture word verwag dat hul spektra onderling dieselfde bandpatroon sal vertoon en dat dit van dié van oktaëdriese trischelaatkomplekse 6, 11, 12 en 13 sal verskil. Die spektra van die komplekse 7 en 9 met chelerende ligande in een vlak, verskyn in Figuur 4.14.



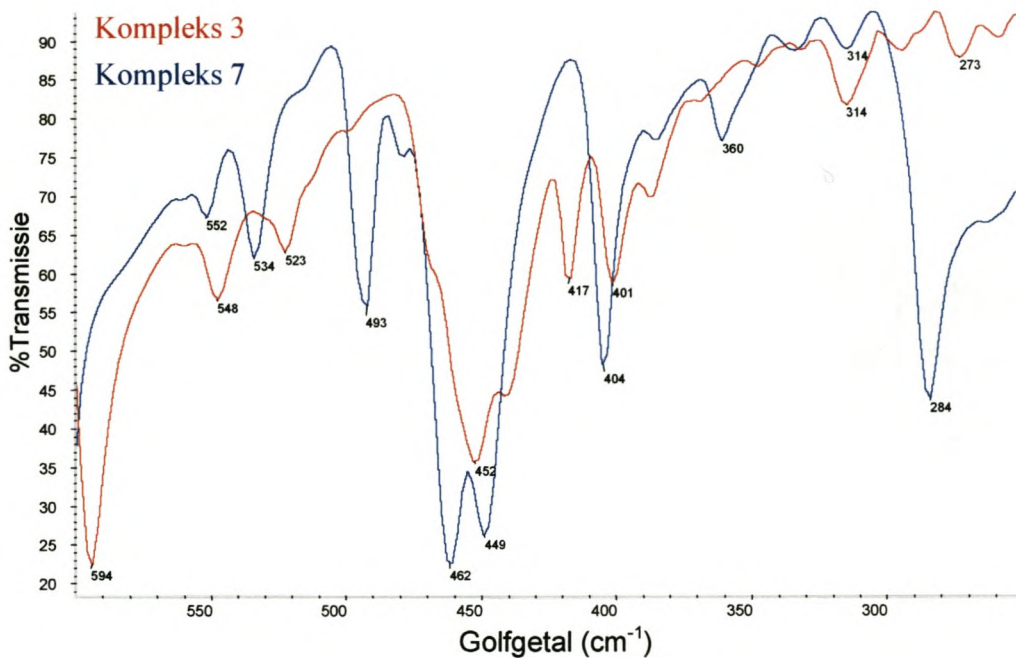
Figuur 4.14 Ver-infrarooispektra van komplekse 7 en 9

Die spektra van die bischelaatkomplekse 7 en 9 vertoon, soos weens hul geometrie verwag word, bandpatrone wat min ooreenkom met dié van die trischelaatkomplekse behalwe vir die ooreenkoms in die metaal-karbonielvibrasies. Die twee komplekse toon ooreenkomste in die gebied tussen 600 cm^{-1} en 430 cm^{-1} en verskil by laer golfgetalle. Die metaal-karbonielrekvivrasies van kompleks 7 kom by $493\text{ cm}^{-1}(\text{A}_1)$, $462\text{ cm}^{-1}(\text{E})$ en $449\text{ cm}^{-1}(\text{E})$ voor en dié van kompleks 9 by ongeveer dieselfde waardes. Hierdie waardes is effens hoër as dié van die trischelaatkomplekse. Die buigvibrasies lê bo 600 cm^{-1} . Die spektra van komplekse 7 en 9 word in Figure 4.15 - 4.18 afsonderlik gesuperponeer op die spektra van die komplekse 2 en 3.

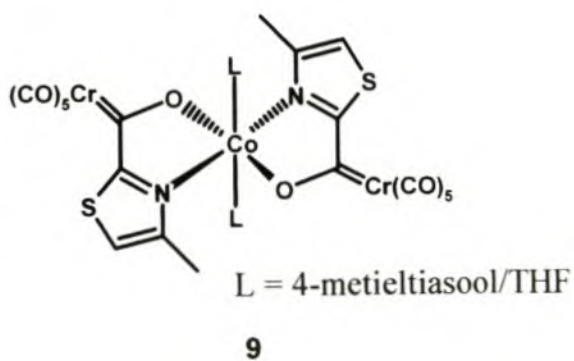
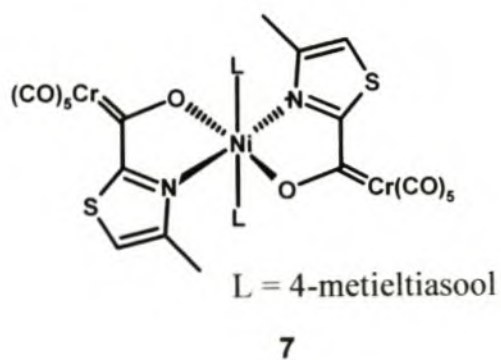
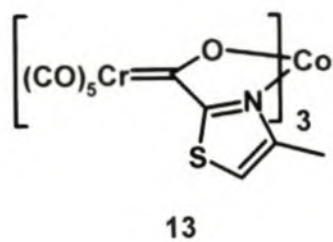
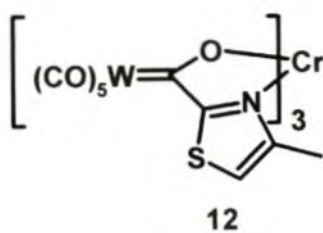
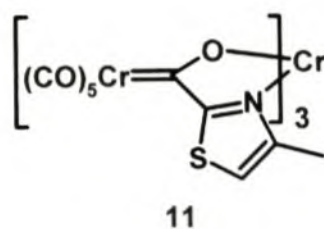
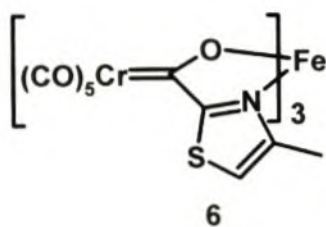
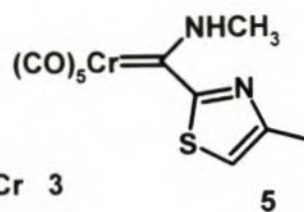
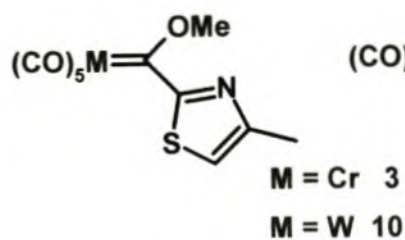
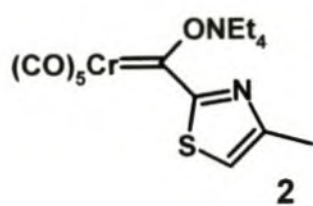


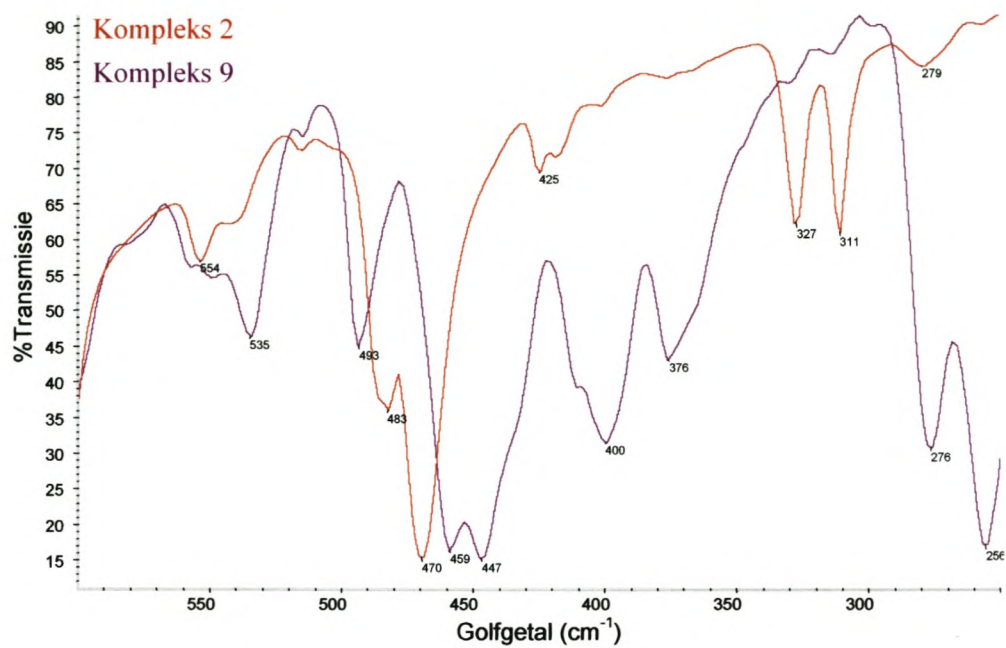


Figuur 4.15 Ver-infrarooispektra van komplekse 7 en kompleks 2

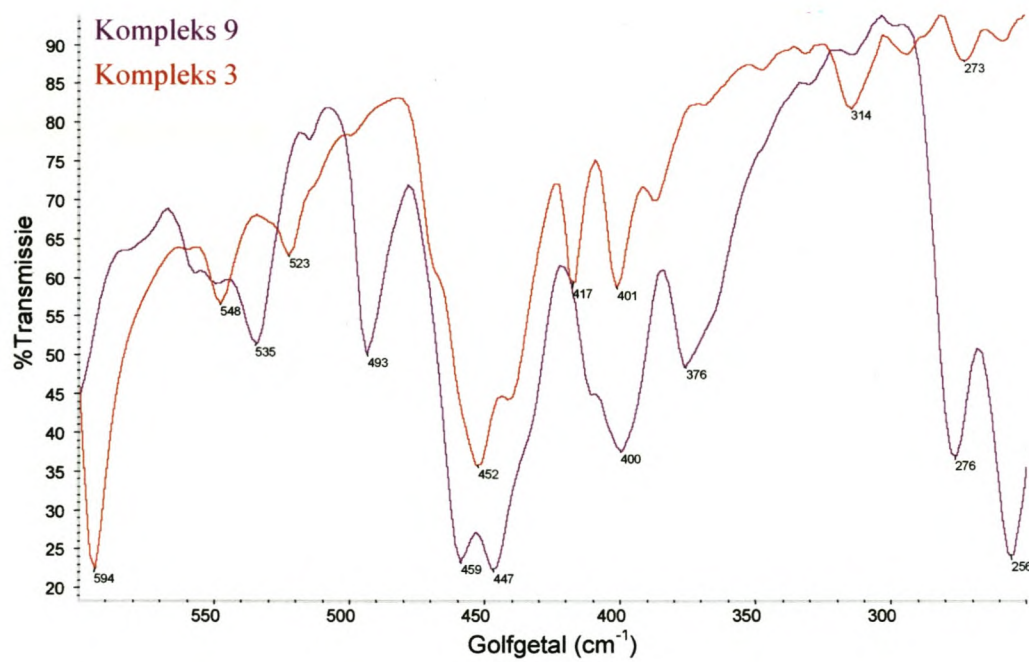


Figuur 4.16 Ver-infrarooispektra van komplekse 7 en kompleks 3

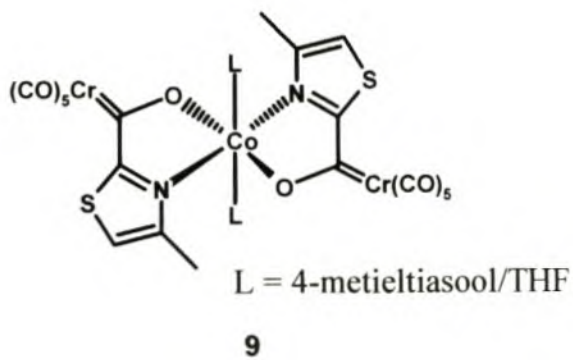
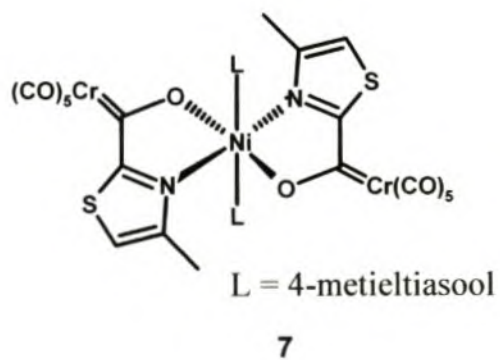
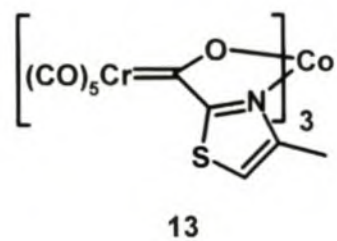
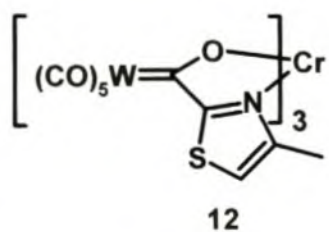
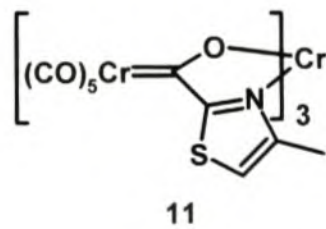
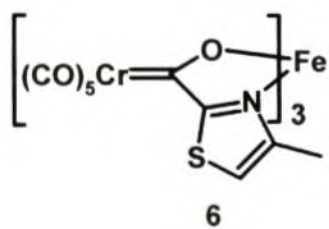
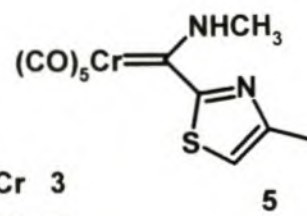
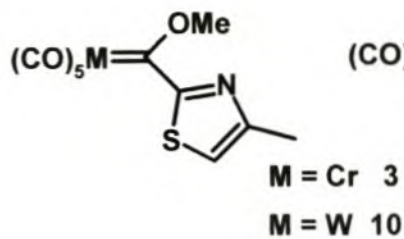
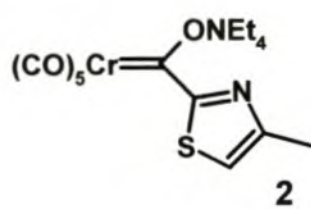




Figuur 4.17 Ver-infrarooispektra van komplekse 9 en 2



Figuur 4.18 Ver-infrarooispektra van komplekse 9 en 3



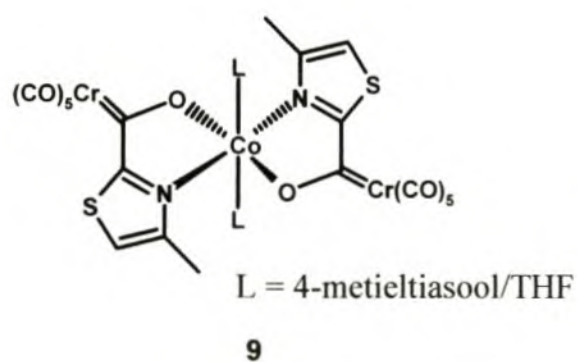
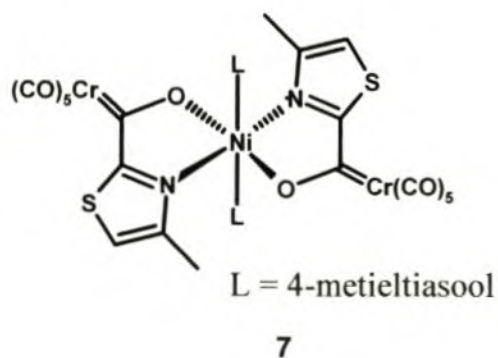
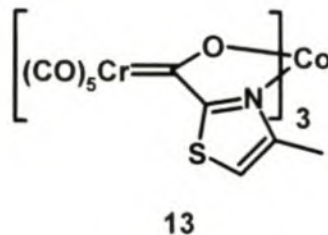
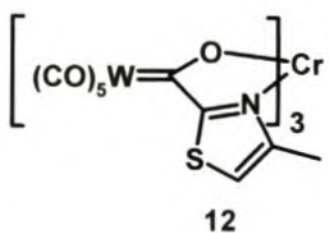
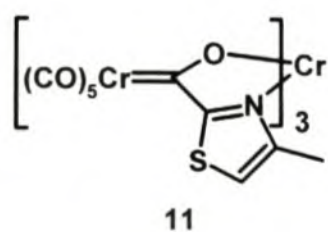
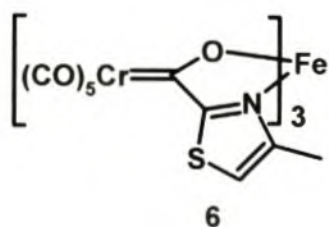
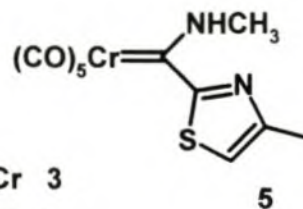
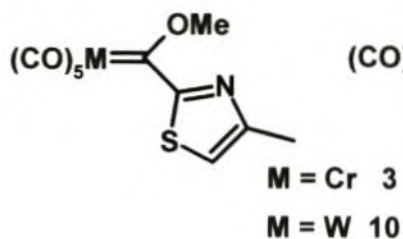
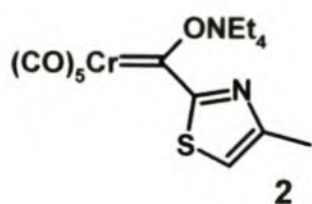
In die spektrum van kompleks 7 en 9 is dit uiters moeilik om te besluit watter bande nuut is en watter slegs verskuif het. Die bande by 535 cm^{-1} , $400\text{--}404\text{ cm}^{-1}$ en $380\text{--}360\text{ cm}^{-1}$ is op albei spektra en hou moontlik verband met vibrasies waarby die karbeenkompleksligand betrokke is. Die intense, metaalsensitiewe bande by 284 cm^{-1} (nikkelkompleks) en 276 cm^{-1} en 256 cm^{-1} (kobaltkompleks) kan aan M-N- of M-O-vibrasies van die aksiale ligande toegeskryf word of ten minste bydraes daarvan bevat, aangesien dit metaalsensitief is. Die bande by *ca.* 563 cm^{-1} en 550 cm^{-1} wat nuut verskyn het in die spektra van die trischelaatkomplekse is nie teenwoordig nie.

4.3 Samevatting

Die drie isostrukturele oktaëdriese trischelaatkomplekse se ooreenkoms in geometrie kom duidelik uit hul ver-infrarooispektra te voorskyn, terwyl die twee bischelaatkomplekse met soortgelyke geometrie 'n groot ooreenkoms oor 'n gedeelte van hul ver-infrarooispektra het.

Eenduidige toekennings vir die metaal-suurstof en metaal-stikstofvibrasies kan nog nie gemaak word nie. Bande wat kandidate vir sulke toekennings is, is na aanleiding van hul afwesigheid in die spektra van die monokernige karbeenkomplekse, geïdentifiseer. Hierdie bande is by *ca.* 563 cm^{-1} en 550 cm^{-1} in die spektra van die trischelaatkomplekse en is onafhanklik van die tweede metaal. Isotoopstudies en normaalkoördinaatanalise is nodig om te bevestig dat hierdie vibrasies wel verband hou met die stikstof- en suurstofbindings van die sentrale metaal. In die bischelaatkomplekse is hierdie bande afwesig terwyl nuwe, metaalsensitiewe bande by 284 cm^{-1} (nikkelkompleks) en 276 cm^{-1} en 256 cm^{-1} (kobaltkompleks) voorkom wat moontlik aan die metaal-ligandvibrasies van die aksiale ligande toegeskryf kan word.

Die metaal-karbeenvibrasies in die kompleksligand kon nie toegeken word nie. Twee groepe bande ($397\text{--}417\text{ cm}^{-1}$ en $311\text{--}350\text{ cm}^{-1}$) is vir die trischelaatkomplekse geïdentifiseer wat aan vibrasies van die karbeenkompleksligand as geheel toegeskryf kan



word. Sulke bande is ook in die gebied 400 cm^{-1} tot 360 cm^{-1} in die spektra van die bischelaatkomplekse waargeneem wat duidelik toon dat hul deur die geometrie rondom die tweede metaal beïnvloed word.

Die metaal-karbonielrekvibrasies en buigvibrasies kon wel toegeken word. In die spektra van die trischelaatkomplekse met chroom in die karbeeneenheid kom die buigvibrasies bo 596 cm^{-1} en die rekvibrasies tussen 478 cm^{-1} - 435 cm^{-1} voor, terwyl dit in die spektra van die bischelaatkomplekse bo 600 cm^{-1} (buigvibrasies) en tussen 493 cm^{-1} - 440 cm^{-1} (rekvibrasies) voorkom. Dié vibrasies oorheers groot dele van die spektra en verdere bande kan ook onder hierdie metaal-karbonielvibrasies versteek wees.

4.4 Eksperimenteel

Komplekse **2**, **3**, **6**, **7** en **9** is berei soos dit in Hoofstuk 2 beskryf is. Komplekse **10**, **11**, **12** en **13** is deur M. du Toit in 'n parallele ondersoek berei.⁵

Plaatjies van poliëtileen wat die monsters in die vaste toestand bevat, is gepers. 'n Nexus FTIR (Nicolet Thermo) spektrofotometer is gebruik en dit is voor elke meting met stikstofgas gespoel. Die spektra is vir die absorpsie van die poliëtileenplaatjie gekorrigeer.

⁵ M. du Toit, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2003, pp. 30-34